

# THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Michel CROZAT

Ingénieur E. S. C. I. L.

Maître es-Sciences

---

Oxydation et ammoxydation du propene  
sur des catalyseurs  
à base d'oxydes d'étain et d'antimoine

---

Soutenue le 7 juillet 1972, devant la Commission d'Examen

---

MM. J. E. GERMAIN    Président

S.J. TEICHNER

F. WEISS

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41552625\\_0021](https://archive.org/details/IA41552625_0021)

# THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

**Michel CROZAT**

Ingénieur E. S. C. I. L.  
Maître es-Sciences

Oxydation et ammoxydation du propene  
sur des catalyseurs  
à base d'oxydes d'étain et d'antimoine

Soutenue le 7 juillet 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J. E. GERMAIN    Président

S.J. TEICHNER

F. WEISS

} Examineurs



Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

|                                           |                                             |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| U.E.R. médicale Grange-Blanche            | M. le Professeur D. GERMAIN                 |
| U.E.R. médicale Alexis Carrel             | M. le Professeur C. GIROD                   |
| U.E.R. médicale LYON-Nord                 | M. le Professeur A. BERTOYE                 |
| U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest            | M. le Professeur L. TOLOT                   |
| U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques       | M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé  |
| U.E.R. des Techniques de Réadaptation     | M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN            |
| U.E.R. de Biologie Humaine                | M. J.C. CZYDA, Maître de Conférences agrégé |
| U.E.R. d'Education Physique et Sportive   | M. A. MILLON, Professeur E.P.S.             |
| U.E.R. des Sciences Odontologiques        | M. R. VINCENT                               |
| U.E.R. de Mathématiques                   | M. le Doyen J. BRACONNIER                   |
| U.E.R. de Physique                        | M. le Professeur M. DUFAY                   |
| U.E.R. de Chimie et Biochimie             | M. le Professeur D. GAUTHERON               |
| U.E.R. des Sciences de la Nature          | M. le Professeur L. DAVID                   |
| U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie | M. R. FONTANGES, Maître de Conférences      |
| U.E.R. de Physique Nucléaire              | M. le Professeur A. SARAZIN                 |
| U.E.R. de Mécanique                       | M. le Professeur J. MATHIEU                 |
| Observatoire                              | M. le Professeur J.H. BIGAY                 |
| Institut Universitaire de Technologie 1   | M. le Professeur B. POUYET                  |
| Institut Universitaire de Technologie 2   | M. J. GALLET                                |

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

---



A MON EPOUSE

Avec toute ma tendresse

A MES PARENTS

En témoignage de ma reconnaissance et de mon affection

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS



A MONSIEUR LE PROFESSEUR J.E. GERMAIN

DIRECTEUR

DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

*En témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude.*



*Le présent travail a été réalisé dans le Laboratoire de Catalyse Organique de l'Université Claude Bernard de Lyon, à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.*

*Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN notre profonde reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, pour avoir inspiré ce travail et avoir bien voulu en diriger la réalisation.*

*Nous remercions vivement Monsieur S.J. TEICHNER, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon qui nous a fait l'honneur de juger ce travail.*

*Nous remercions également Monsieur LICHTENBERGER, Directeur du Centre de Recherches de Pierre-Bénite de la Société des Produits Chimiques UGINE-KUHLMANN pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de notre travail.*

*Monsieur F. WEISS, Ingénieur Principal au C.R.L. a bien voulu consacrer une partie de son temps à juger ce mémoire. Nous l'en remercions vivement.*

*Cette étude a pu être entreprise et menée à bien grâce à l'appui matériel que nous a apporté la Société des Produits Chimiques UGINE-KUHLMANN. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction des Relations Scientifiques et à la Direction des Recherches.*

*Nous adressons à Monsieur MARION, Ingénieur au C.R.L. de sincères remerciements pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués ainsi que pour l'aide efficace qu'il nous a apportée dans les multiples circonstances où nous avons fait appel à lui, en particulier pour la préparation des catalyseurs et pour la bibliographie des brevets.*

*Nous remercions également Monsieur LAMALLE et Monsieur BACHELARD, Ingénieurs au C.R.L. qui ont effectué l'analyse de nos catalyseurs par fluorescence X, Monsieur JAMET, Ingénieur à UGILOR, qui nous a fourni des solutions étalonnées d'acide cyanhydrique, Monsieur COGNION et Monsieur METZGER, Ingénieurs au C.R.L. pour les conseils qu'ils nous ont donnés.*



*Nous ne saurions oublier Madame GUIDOT qui a réalisé pour nous l'étude physique des solides que nous avons préparés ; nous la remercions pour sa sympathique collaboration. Nous remercions également Monsieur ARNAUD et Monsieur ROMAND pour leur participation à cette étude.*

*Madame HERRMANN s'est acquittée avec beaucoup de gentillesse de la lourde tâche de mise en page de ce mémoire. Nous l'en remercions vivement.*

*Que tous mes camarades de Laboratoire qui ont contribué autant par des discussions fructueuses que par l'ambiance propice qu'ils ont su créer, trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance.*



## TABLE DES MATIERES

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction                                                                             | 1  |
| Chapitre I . Les catalyseurs : préparation, propriétés physiques                         | 9  |
| I - A . Préparation                                                                      |    |
| I - B . Composition                                                                      | 11 |
| I - C . Surface spécifique                                                               | 11 |
| I - D . Structure                                                                        | 12 |
| I - D . 1 . Evolution du système Sb-Sn-O en fonction de la composition                   | 12 |
| I - D . 2 . Evolution du système Sb-Sn-O en fonction de la température<br>de calcination | 15 |
| a . Calcul de la taille des grains                                                       | 16 |
| b . Evolution des paramètres de la solution solide                                       | 21 |
| I - D . 3 . Discussion                                                                   | 21 |
| Chapitre II . Description de l'appareillage                                              | 25 |
| II - A . Système d'alimentation                                                          | 25 |
| II - B . Réacteur et four à bain de sel                                                  | 27 |
| II - C . Analyse des réactifs et des produits                                            | 27 |
| II - C . 1 . La boîtes à vannes                                                          | 27 |
| II - C . 2 . Analyse chromatographique                                                   | 29 |
| a . Avec un seul appareil                                                                | 31 |
| b . Avec deux appareils                                                                  | 32 |
| Chapitre III . Mode opératoire et expression des résultats                               | 35 |
| III - A . 1 . Charge catalytique et réacteur                                             | 35 |
| III - A . 2 . Mélange réactionnel                                                        | 35 |

|                                                                                                                           |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| III - A . 3 . Analyse                                                                                                     | (36) |
| III - B . Expression des résultats                                                                                        | (36) |
| III - C . Précision des mesures                                                                                           | (38) |
| III - C . 1 . Mesures de débits                                                                                           | (39) |
| III - C . 2 . Détecteurs des chromatographes                                                                              | (39) |
| III - C . 3 . Calcul des erreurs                                                                                          | (40) |
| Chapitre IV . Définition des conditions expérimentales                                                                    | (49) |
| IV - A . Réactions en phase homogène                                                                                      | (49) |
| IV - A . 1 . Introduction                                                                                                 | (49) |
| IV - A . 2 . Résultats expérimentaux                                                                                      | (51) |
| IV - A . 3 . Discussion                                                                                                   | (55) |
| IV - B . Régime cinétique et régime diffusionnel                                                                          | (59) |
| IV - B . 1 . Introduction                                                                                                 | (59) |
| IV - B . 2 . Résultats expérimentaux                                                                                      | (61) |
| a . Influence du débit                                                                                                    | (61) |
| b . Influence de la grosseur des grains                                                                                   | (63) |
| IV - C . Mise en régime et stabilité des catalyseurs                                                                      | (65) |
| IV - C . 1 . Catalyseur $\text{Sb-Sn-Fe} = 4-1-0,25$                                                                      | (65) |
| IV - C . 2 . Catalyseur $\text{SnO}_2$                                                                                    | (66) |
| IV - C . 3 . Conclusion                                                                                                   | (67) |
| IV - D . Influence de la dilution et de la hauteur du lit catalytique                                                     | (68) |
| IV - E . Influence du réacteur                                                                                            | (71) |
| IV - E . 1 . En ammonoxydation                                                                                            | (73) |
| IV - E . 2 . En oxydation                                                                                                 | (74) |
| IV - E . 3 . Discussion                                                                                                   | (74) |
| Chapitre V . Cinétique de l'oxydation et de l'ammonoxydation du propène sur<br>le catalyseur $\text{Sb-Sn-Fe} = 4-1-0,25$ | (77) |
| V - A . Influence du temps de contact                                                                                     | (77) |

|                                                                  |       |
|------------------------------------------------------------------|-------|
| V - A . 1 . Oxydation du propène à 453°C                         | (77)  |
| V - A . 2 . Oxydation du propène à 400°C                         | (83)  |
| V - A . 3 . Ammoxydation du propène à 453°C                      | (83)  |
| V - A . 4 . Ammoxydation du propène à 400°C                      | (85)  |
| V - A . 5 . Discussion                                           | (86)  |
| V - B . Influence de la température                              | (89)  |
| V - B . 1 . En oxydation                                         | (89)  |
| V - B . 2 . En ammoxydation                                      | (94)  |
| V - B . 3 . Discussion                                           | (94)  |
| V - C . Influence de la pression partielle des réactifs          | (96)  |
| V - C . 1 . Oxydation du propène                                 | (97)  |
| a . Influence de $P(O_2)$                                        | (97)  |
| b . Influence de $P(C_3H_6)$                                     | (97)  |
| V - C . 2 . Ammoxydation du propène                              | (104) |
| a . Influence de $P(O_2)$                                        | (104) |
| b . Influence de $P(C_3H_6)$                                     | (104) |
| c . Influence de $P(NH_3)$                                       | (104) |
| V - C . 3 . Discussion                                           | (104) |
| V - D . Influence des produits                                   | (116) |
| V - D . 1 . Influence des oxydes de carbone                      | (117) |
| V - D . 2 . Influence de la vapeur d'eau                         | (118) |
| V - D . 3 . Influence de l'acroléine en oxydation                | (119) |
| V - D . 4 . Influence de l'acrylonitrile en ammoxydation         | (119) |
| V - D . 5 . Conclusion                                           | (120) |
| Chapitre VI . Comparaison des catalyseurs Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 et |       |
| Sb-Sn- = 4-1                                                     | (121) |
| VI - A . Influence des pressions partielles des réactifs         | (121) |
| VI - B . Activité et sélectivité initiales                       | (123) |

|                                                                                                                        |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| VI - C . Rendement maximum                                                                                             | (125) |
| VI - D . Conclusion                                                                                                    | (127) |
| Chapitre VII . Influence du rapport Sb/Sn et de la température de<br>calcination pour une série de catalyseurs Sb-Sn-O | (129) |
| VII - A . Influence de la température de calcination                                                                   | (131) |
| VII - B . Influence de la composition                                                                                  | (133) |
| VII - E . 1 . Oxydation du propène                                                                                     | (133) |
| VII - E . 2 . Ammoxydation du propène                                                                                  | (137) |
| VII - C . Discussion                                                                                                   | (140) |
| Conclusion générale                                                                                                    | (149) |
| Bibliographie                                                                                                          | (153) |
| Légende des figures                                                                                                    |       |

## INTRODUCTION

Au cours des dix dernières années, l'acrylonitrile est devenu l'un des grands produits de l'Industrie Chimique, autant par son tonnage (capacité installée dans le monde : plus de 2 millions de tonnes), que par la diversité de ses applications. Les fibres acryliques, qui sont constituées principalement de polyacrylonitrile, absorbent en Europe 80 % de la production de ce monomère (1) et connaissent un taux d'accroissement de l'ordre de 20 % par an. Les matières plastiques, en particulier les A.B.S. (copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène) aux propriétés et aux applications multiples suivant la méthode de polymérisation et les proportions des monomères entrant dans la réaction, en absorbent 9 %. Les caoutchoucs nitrile (8 %), copolymères de l'acrylonitrile et de butadiène, se caractérisent par une résistance chimique élevée aux huiles et aux hydrocarbures aliphatiques.

Ce développement spectaculaire n'a été possible que par la découverte du procédé de fabrication directe de l'acrylonitrile par oxydation catalytique du propène en présence d'ammoniac (ammoxydation) selon :



Mis au point simultanément aux Etats-Unis et en Europe vers 1959, ce procédé a actuellement détrôné toutes les autres méthodes de fabrication (1,2).

Les catalyseurs brevetés par la Standard Oil of Ohio (SOHIO) à base d'oxydes de bismuth et de molybdène (3), modifiés ou non par l'addition de phosphore (4) et ceux de DISTILLERS-UGINE à base d'oxydes d'étain et d'antimoine (53,55) ont des performances techniques et économiques très comparables.

Actuellement, les proportions de la production mondiale d'acrylonitrile revenant à ces deux catalyseurs et à leurs dérivés sont respectivement de 75-80 % et 10-15 %.

La production de l'acroléine (30 000 tonnes par an) -bien que beaucoup plus modeste que celle de l'acrylonitrile- a connu elle aussi un développement récent, lié au procédé d'oxydation du propène sur des catalyseurs à base de cuivre (5), de cuivre et de sélénium (6) et sur les catalyseurs Bi-Mo-O et Sb-Sn-O de SOHIO et de DISTILLERS-UGINE.

Bien que cet intermédiaire précieux en chimie organique (7) suscite un intérêt croissant, (8), l'application principale de l'acroléine à l'heure actuelle reste la synthèse de la méthionine (9) : cet aminoacide indispensable à la croissance des animaux est utilisé comme adjuvant dans l'alimentation du bétail et en thérapeutique.

-----

Depuis la découverte de ces procédés et de ces catalyseurs, l'oxydation allylique du propène et des oléfines a fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats ont été passés en revue dans de récentes publications (10, 11).

Depuis les travaux d'ADAMS et Coll. (12), il est établi que le premier intermédiaire de la réaction d'oxydation du propène est l'espèce allylique  $C_3H_5$  symétrique. En effet :

- le propène -1  $^{14}C$  donne des quantités égales de  $^{14}CH_2=CH-CHO$  et de  $CH_2=CH-^{14}CHO$  sur  $Cu_2O$  (13) et sur Bi-Mo-O (65),

- l'oxydation et l'ammoxydation du propène deutéré sur les mêmes catalyseurs (14) soulignent les points communs entre ces deux réactions et précisent

que la première étape est l'arrachement d'un H allylique,

- la comparaison des réactivités d'une série d'oléfines plus ou moins substituées laisse penser que cette première étape est l'étape lente (15),

- le caractère symétrique du premier intermédiaire est aussi démontré par l'obtention de la méthylvinylcétone à partir des butènes -1 et -2 sur  $\text{Cu}_2\text{O}$  (5).

Les étapes suivantes sont aussi des arrachements d' H allyliques conduisant aux espèces adsorbées représentées dans le schéma suivant :



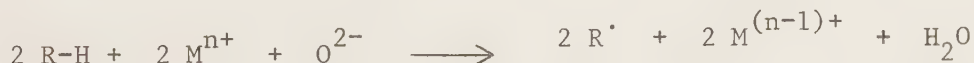
$\text{C}_3\text{H}_4$  peut être désorbé sous forme d'acroléine  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  et  $\text{C}_3\text{H}_3$  sous forme d'acrylonitrile  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ .

Le catalyseur joue donc deux rôles :

1) agent de déshydrogénation

2) source d'oxygène (ou d'autres espèces O, OH, NH) dans les diverses réactions d'oxydation (ou d'ammoxydation).

Le premier rôle peut être précisé par :

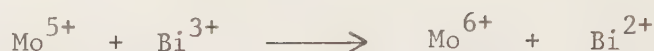


Selon le modèle proposé par SCHUIT et Coll. (16, 17) pour le couple  $\text{C}_4\text{H}_8/\text{Bi-Mo}$ , l'espèce allylique serait liée au cation, et l'atome d'hydrogène serait capté par un anion voisin pour former  $\text{OH}^-$



Cette réduction du cation  $\text{M}^{n+}$  a été mise en évidence par des mesures de R.P.E. C'est ainsi que le signal de  $\text{Mo}^{5+}$  apparaît lorsque le propène s'adsorbe sur  $\text{MoO}_3$  (18). Mais le cation réduit n'est pas nécessairement identique au cation

pi-lié à l'espèce allylique. Pour Bi-Mo-O, le signal disparaît parce qu'il y a transfert d'électrons



La possibilité de ce transfert est probablement liée aux propriétés intéressantes de ce catalyseur mixte.

D'après PEACOCK (18), adsorption de l'hydrocarbure et réduction se font sur deux espèces cationiques différentes. Ce point de vue est en accord avec les résultats de KEULKS (19) : l'utilisation de  $^{18}\text{O}_2$  a permis de préciser que sur ce même catalyseur Bi-Mo-O, l'oxydation (adsorption d'oxygène) et la réduction (consommation d'oxygène) se font sur deux sites différents, l'oxygène pouvant diffuser rapidement à travers le réseau. Cette interprétation peut être propre à la structure feuilletée de certains catalyseurs, mais n'est pas généralisée.

L'étape suivante est l'arrachement d'un deuxième H à l'une des extrémités de l'espèce allylique  $\text{C}_3\text{H}_5$ . Elle conduit à l'espèce  $\text{C}_3\text{H}_4$  tétra-adsorbée, qui, selon le modèle de GERMAIN (10,31), est très instable, et peut donner par rupture de la liaison pi, l'espèce  $\text{C}_3\text{H}_4$  di-adsorbée conduisant à l'acroléine, ou par rupture d'une liaison C-C à des espèces  $\text{C}_2\text{H}_3$  et HC conduisant à des produits de dégradation.

Ce schéma conduit à la conclusion suivante : la sélectivité d'un catalyseur devrait être d'autant meilleure que son cation est plus faiblement pi-liant.

Pour les métaux de transition, la force de la liaison pi augmente avec le nombre d'électrons d disponibles sur le cation par effet de retrodonation et par conséquent les cations oxydés  $\text{Mo}^{6+}$  sont plus favorables que les cations réduits  $\text{Mo}^{5+}$ . L'intervention du bismuth comme promoteur de sélectivité peut donc être due au transfert d'électrons signalé plus haut qui soutire ces électrons d.

L'application de ce schéma à l'ammoxydation est immédiate : l'espèce  $\text{C}_3\text{H}_4$

subit l'attaque compétitive de l'ammoniac adsorbé "NH" et de l'oxygène "O" . Les vitesses relatives de formation de l'acrylonitrile et de l'acroléine doivent donc dépendre du rapport  $\text{NH/O}$  , c'est-à-dire du rapport  $\text{NH}_3/\text{O}_2$  dans le gaz, comme il a été trouvé sur Bi-Mo-O (31, 32).

Les résultats concernant les catalyseurs à base d'oxydes d'étain et d'antimoine sont peu nombreux dans la bibliographie. Or, à priori, la structure électronique de ce couple est très différente de celle des catalyseurs à base d'oxydes de bismuth et de molybdène. En particulier  $\text{Sb}^{5+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  sont tous deux des cations  $d^{10}$  pour lesquels le phénomène de rétrodonation est exclu. Il était intéressant d'entreprendre une étude détaillée de leurs propriétés.

Notre travail a essentiellement consisté en l'étude cinétique des réactions d'oxydation et d'ammoxydation du propène sur ces oxydes mixtes, c'est-à-dire l'étude des différents facteurs intervenant dans la vitesse de formation des produits : temps de contact, pressions partielles des réactifs, température, composition des catalyseurs, etc...

Cette étude classique a dû être précédée par une minutieuse définition des conditions expérimentales, rendue laborieuse par la nature homo-hétérogène de certaines de ces réactions, et par la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles - base de l'observation scientifique - avec ces catalyseurs.

D'autre part, nous avons voulu préciser le rôle du fer qui, selon des brevets (48, 53) améliore les propriétés des mélanges Sb-Sn.



## NOTATION

Les catalyseurs seront définis par leur composition atomique.

C'est ainsi que la notation



représente un catalyseur ternaire (en réalité un solide quaternaire avec l'oxygène) dans lequel il y a 4 atome-gramme d'antimoine et 0,25 atome-gramme de fer pour 1 atome-gramme d'étain.

Lorsque la composition n'est pas définie, un catalyseur mixte à base d'oxydes d'étain et d'antimoine est représenté par



## LEGENDE DES FIGURES

La légende des figures se trouve à la fin de ce mémoire.



## CHAPITRE I

## LES CATALYSEURS : PREPARATION, PROPRIETES PHYSIQUES

L'étude de l'oxydation et de l'ammoxydation du propène a été réalisée sur une série de catalyseurs mixtes à base d'oxydes d'étain et d'antimoine en proportion variable et sur un catalyseur ternaire de composition atomique  $\text{Sb-Sn-Fe} = 4-1-0,25$ .

I - A . PREPARATION

Les matières premières sont l'étain en poudre (pureté 99,9 % , provenance BAUDIER et Fils) et le trioxyde d'antimoine en poudre (pureté 99 % , provenance LAMOTTE COIFFARD).

Dans un ballon contenant de l'acide nitrique à 20 % porté à ébullition, on ajoute les quantités de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  puis de Sn correspondant au rapport Sb/Sn désiré, en conservant le même rapport "Solution  $\text{HNO}_3/\text{Sn}$ " égal à 23.

A la fin de l'attaque nitrique, le mélange des oxydes est refroidi, lavé, essoré et séché à l'étuve à 130°C, puis réduit en poudre fine et pastillé sous forme de petits cylindres (hauteur 3 mm, diamètre 3 mm). Chaque lot ainsi préparé a été calciné à différentes températures pendant 16 heures dans un four balayé par un courant d'air suffisant.

Dans le cas du catalyseur ternaire, le fer est ajouté au mélange des oxydes sous forme de nitrate ferrique et précipité par de l'ammoniaque.

Les catalyseurs sont utilisés -sauf mention contraire- sous forme de poudre

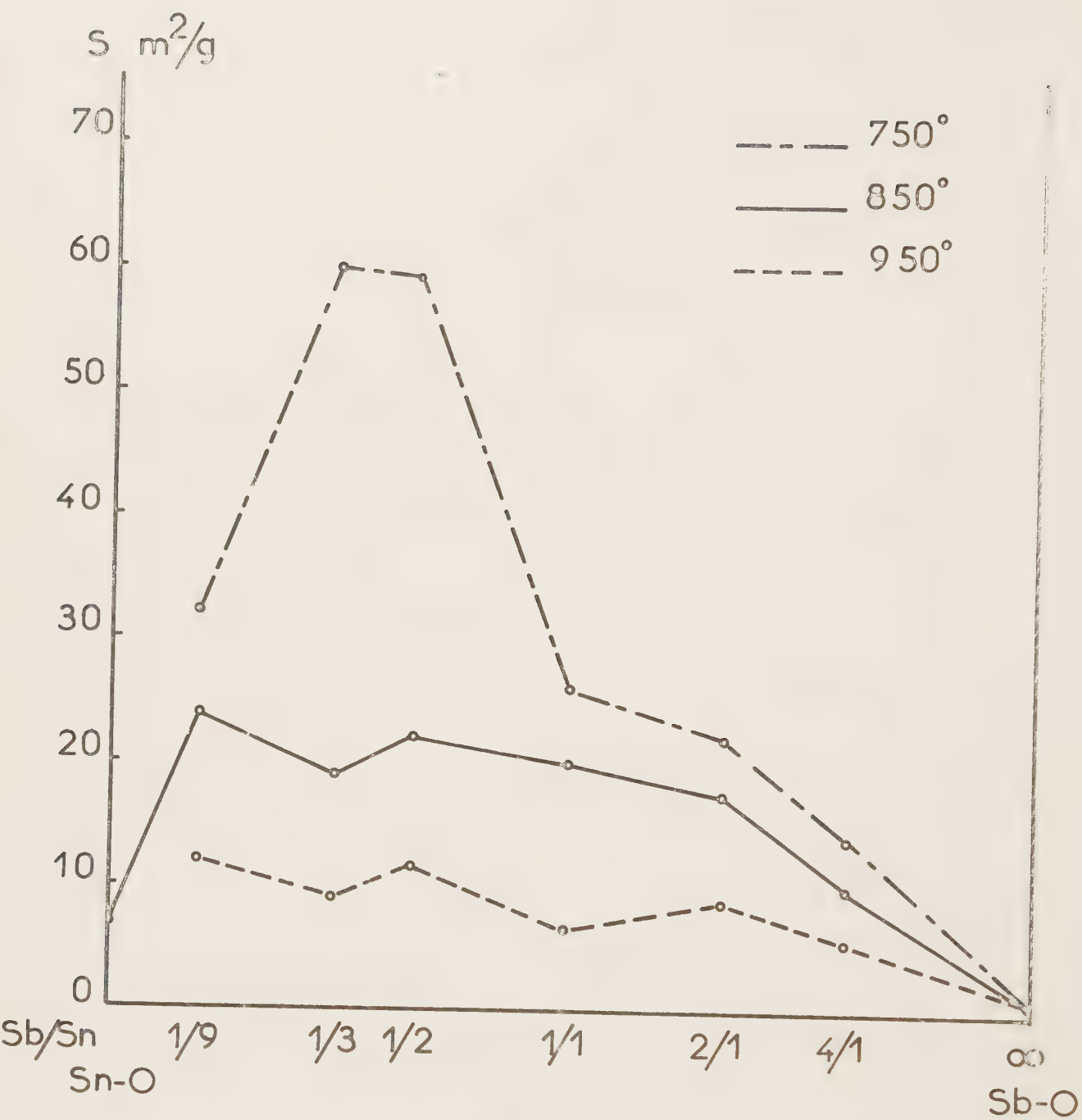


Fig. 1 : Surface spécifique des catalyseurs  $\text{Sb-Sn-O}$  préparés.

tamisée 24-27 AFNOR (0,2-0,42 mm), obtenue par broyage des pastilles. Suivant la composition chimique et la température de calcination, ils présentent des couleurs différentes : gris, beige, bleu, etc...

Les principales caractéristiques physiques de ces solides sont rassemblées dans le tableau I.

#### I - B . COMPOSITION

Une analyse a été faite par fluorescence X, au Centre de Recherche de Lyon de la Société des Produits Chimiques UGINE KULHMANN, afin de contrôler la composition atomique prévue lors de la préparation. Le faisceau polychromatique caractéristique de l'anticathode du tube à Rayons X est dirigé sur une pastille du solide à analyser. Dans certaines conditions énergétiques, chacun des éléments présents dans celui-ci devient la source d'un rayonnement secondaire caractéristique qui est analysé par diffraction sur un monocristal (topaze). Il est possible, grâce à un étalonnage préalable, de relier l'intensité des raies mesurée par un compteur à la composition atomique (20 a).

Dans le tableau I, la température de calcination de l'échantillon analysé a été portée entre parenthèses. La composition dépend peu de la température du traitement thermique jusqu'à 850°C.

L'écart entre la composition prévue et la composition mesurée de cette façon (résultats donnés à 2 % près) atteint 12 % -tableau I-. Cependant, pour des raisons de commodité, nous désignerons les catalyseurs par leur rapport Sb/Sn de préparation (rapports nominaux).

#### I - C . SURFACE SPECIFIQUE

La surface des catalyseurs préparés a été mesurée au moyen d'un appareil ISORPTA-ENGELHARDT. L'échantillon est dégazé sous vide primaire à 300°C pendant 3 heures avant d'être balayé par un mélange à 10 % d'azote dans l'hélium. La

quantité d'azote absorbé sous différentes pressions à la température de l'azote liquide est mesurée par une cellule à conductibilité thermique. Les valeurs de la surface -tableau 1- sont données à 5 % près. L'évolution de la surface en fonction de la composition est représentée sur la figure 1.

## I - D . STRUCTURE

L'étude radiocristallographique de nos solides a été effectuée selon la méthode des poudres de DEBYE et SCHERRER (20b) par Madame J. GUIDOT.

Des travaux sur l'identification des phases présentes dans des mélanges d'oxydes d'étain et d'antimoine par diffraction X (21-24) mettent en évidence l'existence d'une solution solide entre ces oxydes. L'obtention de diagrammes précis nécessite l'utilisation d'une chambre à focalisation avec un monochromateur (20c) qui isole la radiation principale Cu K (marque NONIUS, temps de pose 8 h, tension 40 kV). Les clichés ainsi obtenus ne présentent pas le voile de fond qui, dans la chambre D.S. peut masquer tout phénomène de diffraction de faible intensité.

Les photos 2 et 3 présentent l'évolution des spectres RX d'une part en fonction de la composition pour une température de calcination de 850°C, d'autre part en fonction de la température de calcination pour la composition Sb-Sn = 1-3. Le repérage de toutes les raies des diagrammes par leurs indices cristallographiques montre que les seules phases présentes sont les oxydes d'étain et d'antimoine et la solution solide d'oxyde d'antimoine dans l'oxyde d'étain.

### I - D . 1 . Evolution du système Sb-Sn-O en fonction de la composition

A la température de calcination de 850°C, l'addition d'oxyde d'antimoine à l'oxyde d'étain n'entraîne l'apparition d'aucune phase nouvelle pour le rapport Sb-Sn = 1-9 -fig. 2b- : la phase correspondante est une solution solide à structure  $\text{SnO}_2$  (système tétragonal) notée "SS  $\text{SnO}_2$ ".

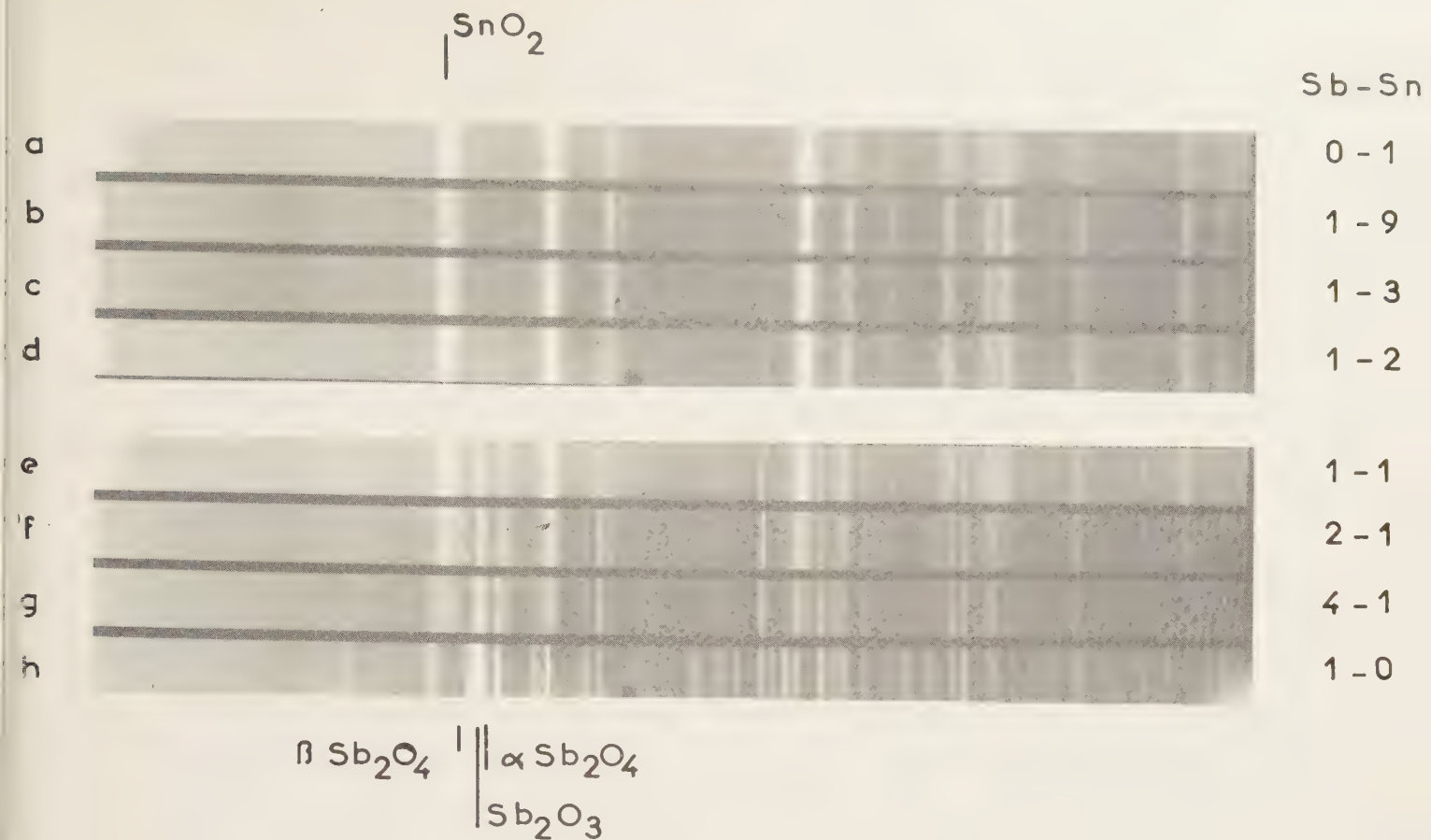


Fig. 2 : Evolution du système Sb-Sn-O en fonction de la composition

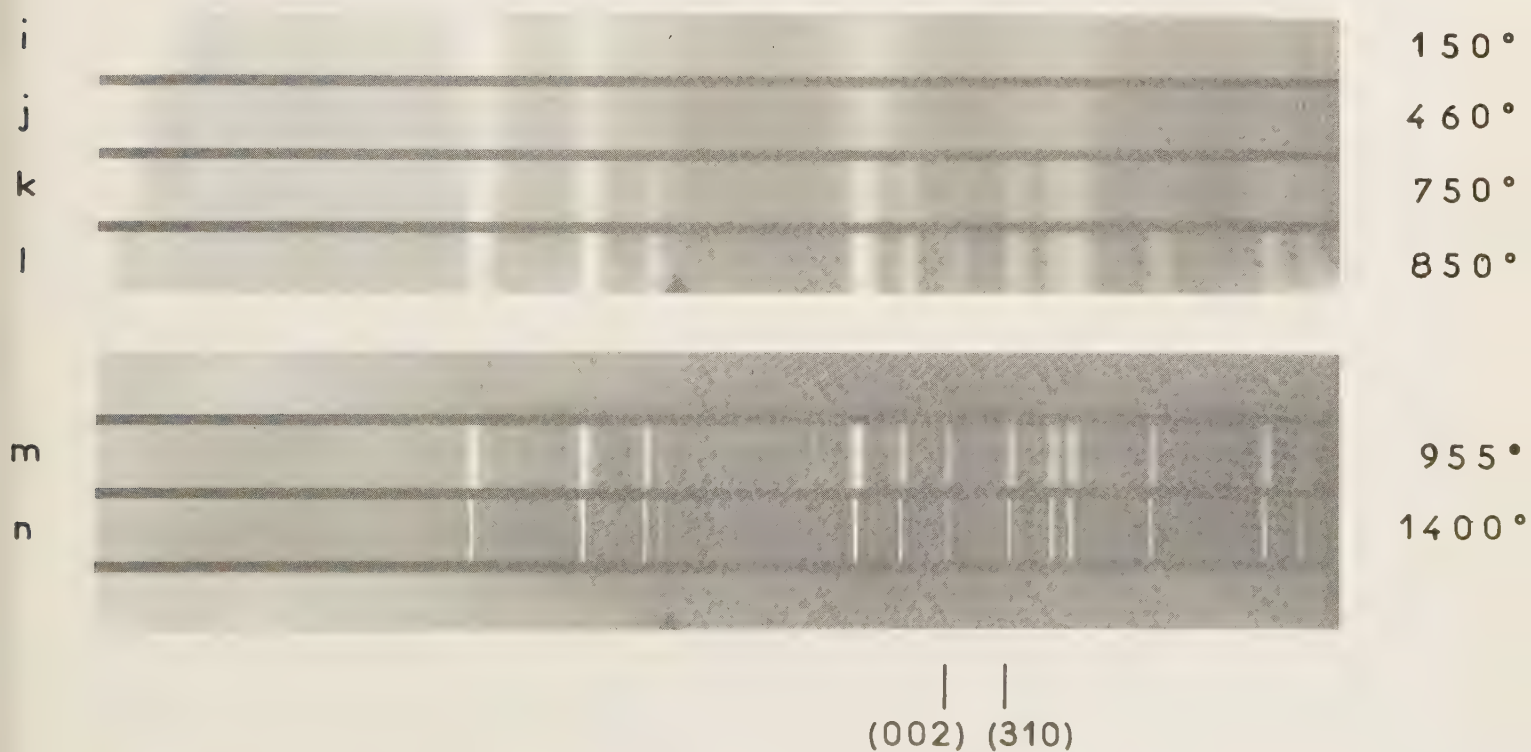


Fig. 3 : Echantillons Sb-Sn = 1-3 calcinés à différentes températures.



L'échantillon de composition  $\text{Sb-Sn} = 1-3$  est situé dans un domaine biphasé formé de solution solide et d'oxyde d'antimoine  $\beta \text{ Sb}_2\text{O}_4$  monoclinique. Pour les échantillons plus riches en antimoine, deux formes du tétr oxyde d'antimoine insolubles dans la solution solide  $\text{SS SnO}_2$  sont présentes : la forme  $\beta$  et la forme  $\alpha$  orthorhombique. L'augmentation de l'intensité des raies les plus fortes de chacune d'elles, indiquées par une flèche sur la photo 2, montre qu'elles sont en quantité croissante lorsque le rapport  $\text{Sb-Sn}$  augmente, la forme  $\alpha$  devenant prépondérante ; simultanément, les raies de  $\text{SS SnO}_2$  deviennent de plus en plus faibles.

La position des raies de  $\text{SnO}_2$  varie très légèrement entre l'échantillon pur (a) et l'échantillon  $\text{Sb-Sn} = 1-3$  (c) dans le sens d'une augmentation des paramètres cristallins de  $\text{SnO}_2$ . Puis, à partir de la composition  $\text{Sb-Sn} = 1-3$ , ces raies restent fixes.

Les raies correspondant au tétr oxyde d'antimoine restent fixes.

Nous pouvons donc supposer, à ce stade, d'une part, que la solution solide est saturée en  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  à partir d'une composition légèrement inférieure à  $\text{Sb-Sn} = 1-3$ , d'autre part que  $\text{SnO}_2$  est insoluble dans le tétr oxyde d'antimoine.

Les raies de  $\text{SnO}_2$  sont larges : ceci est dû à la très petite taille des cristaux qui diffractent les rayons X comme nous le verrons plus loin. Notons simplement que l'introduction d'oxyde d'antimoine dans le réseau du bioxyde d'étain n'entraîne pas de variation appréciable de la taille des grains.

#### I - D . 2 . Evolution du système $\text{Sb-Sn-O}$ en fonction de la température de calcination (pour la composition $\text{Sb-Sn} = 1-3$ )

Le mélange  $\text{Sb-Sn} = 1-3$  a été calciné à six températures : 150, 460, 750, 850, 950 et 1400°C. A 150°C le système est composé de  $\text{SnO}_2$  et de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (variété cubique à faces centrées). Entre 150 et 850°C, il est composé d'une

solution solide d'oxyde d'antimoine dans l'oxyde d'étain.

A partir de 850°C apparaissent les raies du  $\beta$   $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (figure 3), puis à 950°C les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  du tétroxyde d'antimoine ; la forme  $\alpha$ , la plus symétrique, est prépondérante à plus haute température.

L'échantillon calciné à 1400°C ne présente plus les raies de l'oxyde d'antimoine. L'analyse par fluorescence X (tableau I) révèle que la teneur en antimoine est très faible. Pour expliquer le départ de cet élément, il faut admettre la dissociation du tétroxyde et l'évaporation de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (point d'ébullition 1425°C).

L'élévation de la température a d'autres conséquences sur le système envisagé : la taille des grains de la solution solide  $\text{SS SnO}_2$  augmente, ce qui se traduit par un amincissement des raies, et les paramètres de cette phase augmentent, entraînant un déplacement des raies vers les petits angles.

#### a - Calcul de la taille des grains de $\text{SS SnO}_2$

La formule de SCHERRER (20d) permet de relier la taille apparente des grains à l'élargissement des raies du diagramme de poudre :

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\Delta (2 \theta) \cos \theta_0}$$

$d$  = taille apparente des grains

$\lambda$  = longueur d'onde de Cu K<sup>0</sup>, soit 1,54 Å

$\Delta (2 \theta)$  = largeur angulaire de la raie à mi-intensité

$\theta_0$  = angle d'incidence de BRAGG correspondant à la raie choisie soit 13°22,5'.

La formule s'applique à des cristaux de 10 à 10 000 Å<sup>0</sup> environ.

Pour trouver une dimension correcte du grain, il faut corriger  $\Delta$  d'une quantité correspondant à la raie que donnent les cristaux de taille supérieure à la

limite d'application de la formule, soit  $1 \mu$  environ. Un calcul approximatif de la taille moyenne des grains à partir de la surface spécifique montre que l'échantillon calciné à  $1400^{\circ}\text{C}$  est constitué de grains (supposés sphériques) de 3 à  $4 \mu$ .  $\Delta$  sera donc corrigé à la largeur à mi-intensité de la raie obtenue à  $1400^{\circ}\text{C}$ . L'appréciation de la largeur des raies a été faite visuellement car nous ne disposions pas d'un appareil enregistreur fidèle pour la mesure de cette grandeur.

Les tailles des particules déterminées à partir des RX peuvent être comparées aux tailles calculées à partir de la surface spécifique des échantillons monophasés en admettant que leur masse spécifique est comprise entre 5 et  $7 \text{ g/cm}^3$  conformément aux résultats publiés par GEL'BSHTEIN et collaborateurs (21).

| Température de calcination | Taille approximative des grains |                   |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------|
|                            | par la surface spécifique       | par les RX        |
| $150^{\circ}$              |                                 | $70 \text{ \AA}$  |
| $460^{\circ}$              | $75 - 105 \text{ \AA}$          | $90 \text{ \AA}$  |
| $750^{\circ}$              | $140 - 200 \text{ \AA}$         | $160 \text{ \AA}$ |
| $850^{\circ}$              |                                 | $200 \text{ \AA}$ |
| $950^{\circ}$              |                                 | $540 \text{ \AA}$ |
| $1400^{\circ}$             | $3 - 4 \mu$                     |                   |

L'accroissement de la taille des grains avec la température a également été noté par WAKABAYASHI, KAMIYA et OHTA (23) qui trouvent une taille variant de  $10 \text{ \AA}$  à  $25 \text{ \AA}$  entre  $800$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Tableau 1 .

| Rapport Sb-Sn<br>d'après la<br>préparation | Rapport Sb-Sn<br>d'après<br>l'analyse | Température<br>de<br>calcination              | Surface<br>m <sup>2</sup> /g       |
|--------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|
| 0                                          | -                                     | 460°<br>850°                                  | 43<br>6,8                          |
| 1-9                                        | -<br>1-8,05<br>1-8                    | 150°<br>750°<br>850°<br>950°                  | -<br>32,3<br>24<br>12              |
| 1-3                                        | 1-2,96<br><br>1-2,95<br><br>1-115     | 150°<br>460°<br>750°<br>850°<br>950°<br>1400° | 126<br>113<br>60<br>19<br>9<br>0,3 |
| 1-2                                        | 1-2,22                                | 150°<br>750°<br>850°<br>950°                  | -<br>59<br>22<br>11,5              |
| 1-1                                        | 1-1                                   | 750°<br>850°<br>950°                          | 26<br>20<br>6,5                    |
| 2-1                                        | 2-1,19                                | 150°<br>750°<br>850°<br>950°                  | -<br>22<br>17,5<br>9               |
| 4-1                                        | 4-1,23                                | 150°<br>750°<br>850°<br>950°                  | -<br>14<br>10<br>5,5               |
| ∞                                          | -                                     | 460°<br>850°                                  | 1,4<br>1,0                         |

Tableau 1 .

| Couleur                                                                      | Phases présentes                                                                                                                                                                                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| jaune clair<br>jaune clair                                                   | $\text{SnO}_2$<br>$\text{SnO}_2$                                                                                                                                                                                                                         |
| -<br>gris bleu foncé<br>gris bleu foncé<br>bleu foncé                        | -<br>SS $\text{SnO}_2$ SS = Solution Solide<br>SS $\text{SnO}_2$<br>SS $\text{SnO}_2$                                                                                                                                                                    |
| gris<br>gris<br>gris vert<br>gris vert<br>gris bleu foncé<br>bleu très foncé | $\text{SnO}_2$ + $\text{Sb}_2\text{O}_3$<br>SS $\text{SnO}_2$<br>SS $\text{SnO}_2$<br>SS $\text{SnO}_2$ + $\beta$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$<br>SS $\text{SnO}_2$ + $\alpha$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$ + $\beta$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$<br>SS $\text{SnO}_2$ |
| -<br>gris vert<br>gris vert<br>gris bleu                                     | -<br>SS $\text{SnO}_2$ + $\alpha$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$ + $\beta$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$<br>" " "<br>" " "                                                                                                                                            |
| gris beige<br>gris<br>gris bleu clair                                        | SS $\text{SnO}_2$ + $\alpha$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$ + $\beta$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$<br>" " "<br>" " "                                                                                                                                                 |
| -<br>gris beige<br>gris<br>gris bleu clair                                   | -<br>SS $\text{SnO}_2$ + $\alpha$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$ + $\beta$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$<br>" " "<br>" " "                                                                                                                                            |
| -<br>gris beige<br>gris beige<br>gris                                        | -<br>SS $\text{SnO}_2$ + $\alpha$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$ + $\text{Sb}_2\text{O}_4$<br>" " "<br>" " "                                                                                                                                                    |
| blanc<br>blanc                                                               | $\text{Sb}_2\text{O}_4$ + $\text{Sb}_2\text{O}_3$<br>$\alpha$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$                                                                                                                                                                    |



### b - Evolution des paramètres de la solution solide

Dans le cas du système tétragonal, l'angle de BRAGG d'une raie est relié aux indices du plan de réflexion par la formule suivante :

$$\sin^2 \theta_o = A (h^2 + k^2) + C l^2$$

avec

$$A = \lambda / 4 a^2 \quad \text{et} \quad C = \lambda / 4 c^2$$

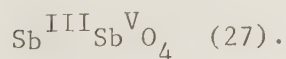
A et C ont été calculés à partir de raies fines et intenses (002) et (310) de  $\text{SnO}_2$  pour 850, 950 et 1400°C. Le pointé des mêmes raies à température inférieure est trop imprécis pour permettre un calcul valable.

| Température de calcination | a en Å | c en Å |
|----------------------------|--------|--------|
| 850°                       | 4,702  | 3,160  |
| 950°                       | 4,723  | 3,178  |
| 1400°                      | 4,731  | 3,184  |

### I - D . 3 . Discussion

L'oxyde d'étain a la structure du rutile (25, 26). Les cations  $\text{Sn}^{4+}$  sont dans des sites de coordination octaédriques.

L'oxyde d'antimoine pur calciné à 850°C a été identifié comme  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Dans ce composé, l'antimoine trivalent et l'antimoine pentavalent sont également hexacoordonnés à l'oxygène ; on le considère comme un oxyde mixte



Les cations de l'étain et de l'antimoine ont un rayon suffisamment voisin

$$\text{Sb}^{5+} = 0,62 \text{ \AA} \quad \text{Sb}^{3+} = 0,90 \text{ \AA} \quad \text{Sn}^{4+} = 0,67 \text{ \AA}$$

pour que puisse se former une solution solide par substitution des ions  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Sb}^{5+}$  aux ions  $\text{Sn}^{4+}$ . L'existence de cette solution solide est démontrée par le fait qu'aucune raie nouvelle n'apparaît lorsque l'oxyde d'antimoine est introduit dans l'oxyde d'étain dans une proportion aussi importante que 25 %. Au-delà, l'oxyde d'antimoine n'est plus soluble dans l'oxyde d'étain et le solide se compose de deux phases distinctes : la solution solide  $\text{SS SnO}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  en excès.

L'introduction des cations  $\text{Sb}^{5+}$  et  $\text{Sb}^{3+}$  dans  $\text{SnO}_2$  conduit à des distortions du réseau tétragonal qui se traduit par un déplacement des raies de  $\text{SnO}_2$ .

Le remplacement des ions  $\text{Sn}^{4+}$  (0,67 Å) par des ions  $\text{Sb}^{5+}$  (0,62 Å) seulement, conduirait à une légère diminution des paramètres du réseau, alors que le remplacement par des ions  $\text{Sb}^{3+}$  (0,90 Å) conduirait à une forte augmentation de ces paramètres. Il est cependant difficile d'évaluer quantitativement ces variations et de les comparer à celles que nous avons observées (I - D . 2 . b).

Des mesures de conductivité électrique apportent d'intéressants renseignements pour préciser la nature des substituants (22, 23, 24). La conductivité des oxydes mixtes est plus importante que celle des oxydes simples, et présente un maximum très net pour des compositions variant légèrement suivant les auteurs :  $\text{Sb-Sn} = 0,5-10$  (24) ;  $\text{Sb-Sn} = 0,7-10$  (23) ; ou  $\text{Sb-Sn} = 1-10$  (22).

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n dans lequel la conductivité est due à des lacunes d'oxygène (29) ou à des niveaux donneurs tels que des cations étrangers inévitablement présents (28).

L'oxyde d'antimoine a une conductivité de type p très faible (24) qui

peut la faire considérer comme un isolant (22).

La nature de la conductivité des oxydes mixtes diffère selon les auteurs. Selon GODIN et coll. (24) à partir de la composition  $\text{Sb-Sn} = 0,7-10$ , les solides sont des semi-conducteurs de type  $p$ , alors que selon LAZUKIN et coll. (22), ils restent des semi-conducteurs de type  $n$ . Cette contradiction peut s'expliquer par des différences de préparation et de conditions de mesure (température, atmosphère).

La dissolution du trioxyde d'antimoine dans le bioxyde d'étain doit s'accompagner d'une augmentation de la concentration en trous, et la dissolution du pentoxyde de l'accroissement de la concentration en électrons libres.

Le remplacement des ions  $\text{Sn}^{4+}$  peut se faire par des ions  $\text{Sb}^{5+}$  et  $\text{Sb}^{3+}$  en nombre égal et il est possible d'expliquer la conductivité par une mobilité différente des deux porteurs de charge (30a). Il n'est cependant pas nécessaire d'admettre que les ions  $\text{Sb}^{5+}$  et  $\text{Sb}^{3+}$  soient en nombre égal, des défauts de stoechiométrie pouvant apparaître suivant la nature de l'atmosphère qui entoure le solide. C'est ainsi que l'introduction d'un ion  $\text{Sb}^{5+}$  dans le réseau de  $\text{SnO}_2$  peut conduire à une semi-conductivité par induction de valence (30b), ce qui se traduit par l'apparition de l'espèce  $\text{Sn}^{3+}$  donneurs d'électrons, qui augmente la conductivité  $n$  du solide.

En conclusion, le caractère principal de ces oxydes mixtes d'étain et d'antimoine est l'existence d'une solution solide dont la formation dépend de la composition et des conditions de calcination.

Nous essaierons, dans la dernière partie de ce travail, de relier les propriétés physiques de ces solides à leurs propriétés catalytiques.



## CHAPITRE II

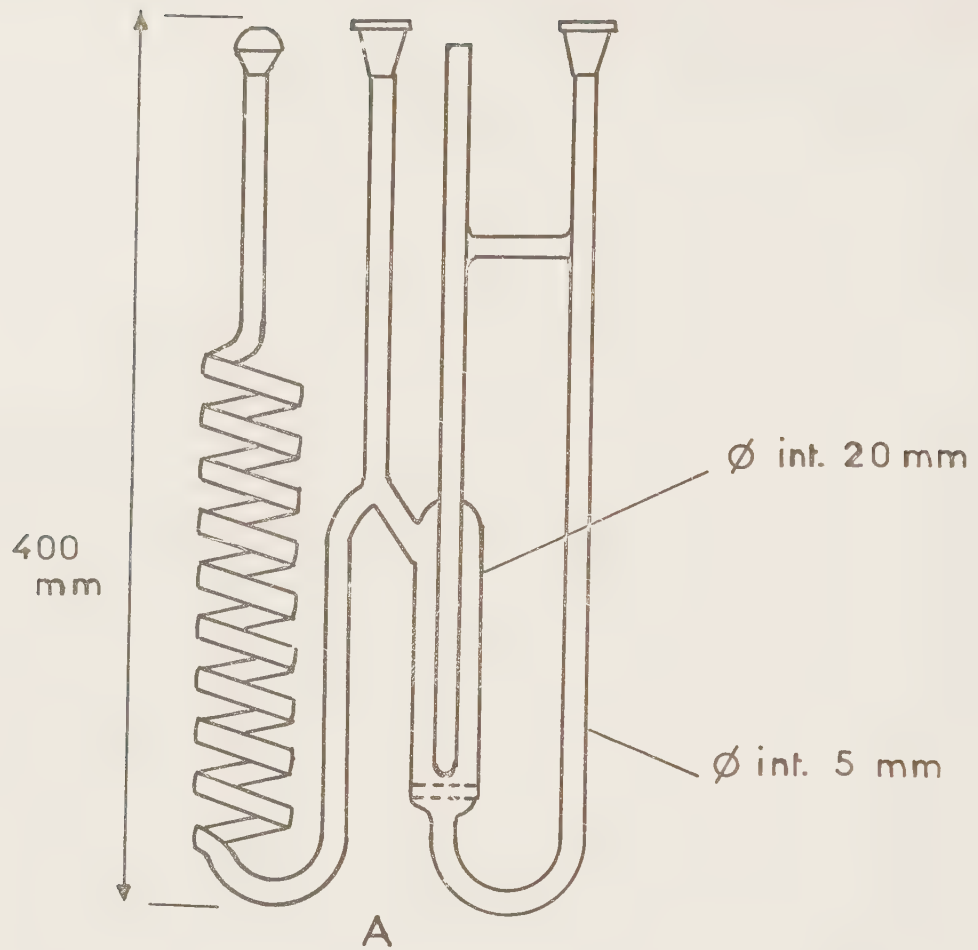
## DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'appareillage réalisé pour cette étude est schématisé sur la figure 4. Nous décrirons d'abord le système d'alimentation en réactifs, puis le réacteur et le bain de sel, enfin l'analyse des réactifs et des produits.

II - A . SYSTEME D'ALIMENTATION

Les gaz sont détendus à partir de bouteilles de l'AIR LIQUIDE. L'oxygène et l'azote (pureté 99,9 %), le propène (pureté 98 à 99 %, 1 à 2 % de  $C_3$  et  $C_4$  saturés) et l'ammoniac (pureté 99,96 %) passent dans des régulateurs de débit R (type MILLAFLOW à pression amont constante) munis de vannes aiguilles à pas micrométriques, dans des rotamètres de précision (ROTA L, YARD et BRUN) avant d'être mélangés dans une série de Venturi. Des robinets à quatre voies r4 permettent d'inclure des débitmètres à bulle dans le circuit de chacun des gaz. Un manomètre à mercure et un thermomètre donnent les indications nécessaires à la correction du débit.

Le mélange peut ensuite être dirigé vers l'analyse et le réacteur en totalité ou en partie seulement, grâce à un robinet à trois voies r3 suivi de deux vannes de perte de charge "van" réglées de façon à ce que la pression dans l'appareil reste constante. Le débit du mélange gazeux prélevé par ce dispositif peut être lu sur un rotamètre et mesuré au débitmètre à bulle. Un dernier robinet à quatre voies r permet d'envoyer dans le réacteur, soit de l'air, soit le mélange des réactifs. Cet air est fourni par un petit compresseur PROLABO, et purifié sur une



série de colonnes remplies de silicagel, de potasse en plaques et de tamis moléculaire 13 X.

## II - B . REACTEUR ET BAIN DE SEL

Trois modèles de réacteurs en Pyrex ont été utilisés au cours de ce travail (figure 5). Le modèle A comporte un serpentín de préchauffage des gaz, un orifice de remplissage et un corps proprement dit de hauteur 70 mm, de diamètre intérieur 20 mm dans lequel une plaque de verre fritté de porosité n° 0 supporte la masse catalytique. Le modèle B n'a pas de serpentín de préchauffage et le modèle C est réduit à un simple tube en U de diamètre intérieur 4 mm et de hauteur 400 mm.

Le réacteur est plongé dans un bain de sel fondu dont la composition est :

|                 |      |                        |
|-----------------|------|------------------------|
| $\text{KNO}_3$  | 53 % | sel de HOUGHTON n° 275 |
| $\text{NaNO}_3$ | 7 %  |                        |
| $\text{NaNO}_2$ | 40 % |                        |

Ce mélange fond à 150°C et est stable jusqu'à 570°C.

Le bain est agité par une pale entraînée par un moteur CROUZET tournant à 120 t/mn. Il est chauffé par quatre thermoplongeurs VULCAIN de 500 W et sa température est régulée à 1° près par un Pyrectron CORECI, type P2C4 à thermocouple, équipé d'une canne pyrométrique plongeant dans le sel fondu.

Le bain est surmonté d'une boîte isolée qui permet de maintenir le haut du réacteur et les tubulures arrivée et sortie vers 130°C.

## II - C . ANALYSE DES REACTIFS ET DES PRODUITS

### II - C . 1 . La boîte à vannes

Avant d'entrer dans le réacteur et tout de suite à la sortie de celui-ci, les gaz passent dans une boîte à vannes qui a été schématisée sur la figure 6 pour ne pas alourdir la figure 4. Elle comporte quatre vannes rotatives en inox à ix

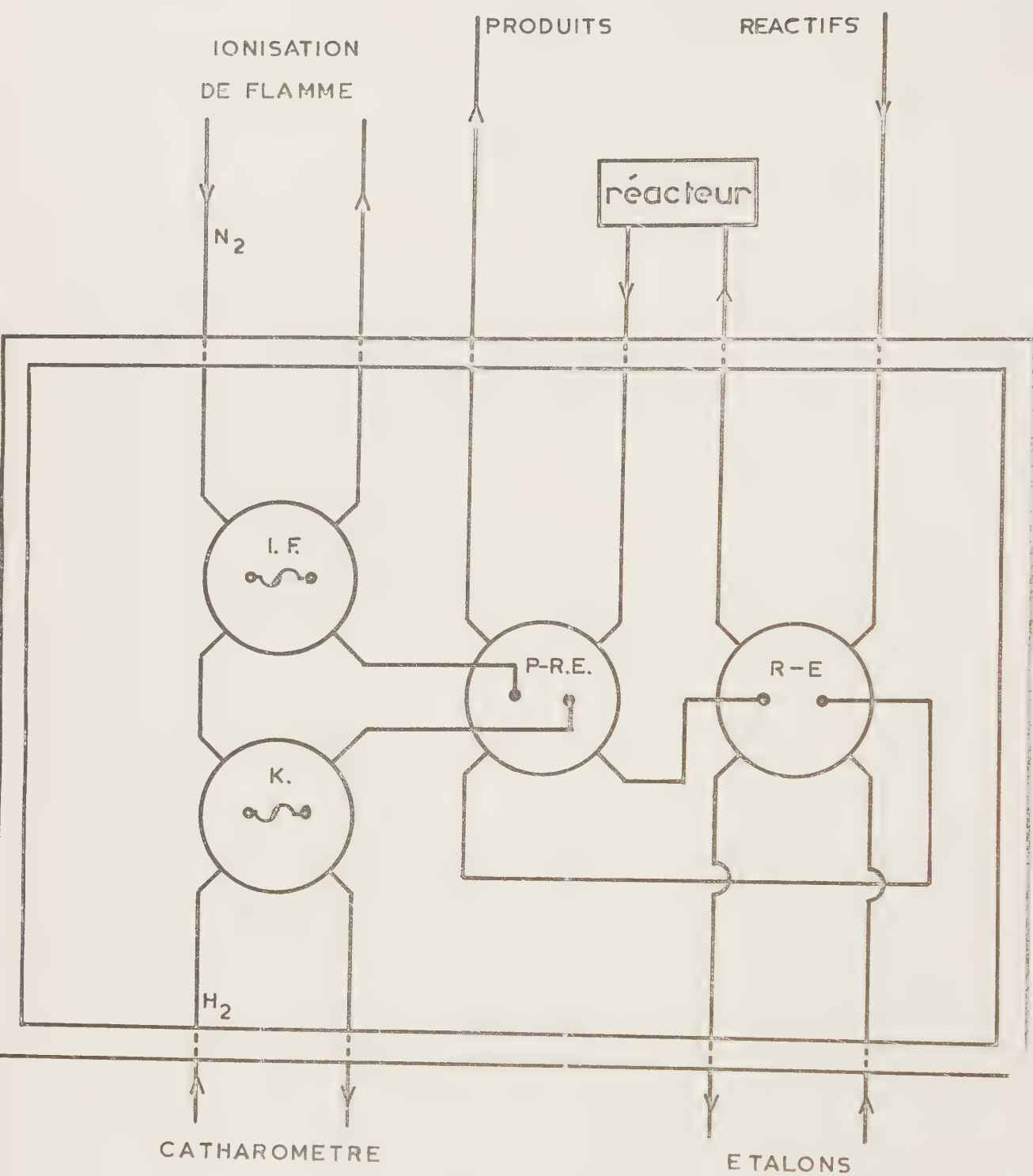


Fig. 6 : La boîte à vannes

voies (type INTERSMAT) reliées par des tubes 1/8" en inox.

Les vannes I.F. et K. sont utilisées normalement en vannes d'injection chromatographiques. Les vannes P-R.E. (Produits-Réactifs, Etalon) et R-E (Réactifs -Etalons) sont utilisées en commutation, sans boucle d'échantillonnage ; la vanne P-R.E. permet d'envoyer dans le circuit des deux boucles IF (0,341 ml) et K (2,85 ml) tantôt les produits, tantôt les gaz sélectionnés par la vanne R-E, c'est-à-dire, les réactifs ou les mélanges étalons. Ce système permet donc d'analyser à tout moment par le jeu des vannes de sélection P-R.E et R-E, les réactifs, les produits ou les mélanges gazeux étalons sur les deux appareils de chromatographie. La température de la boîte à vannes est maintenue à  $130^{\circ} \pm 1^{\circ}$  par un régulateur.

## II - C . 2 . Analyse chromatographique

Les analyses de mélanges réactifs et des produits de la réaction sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

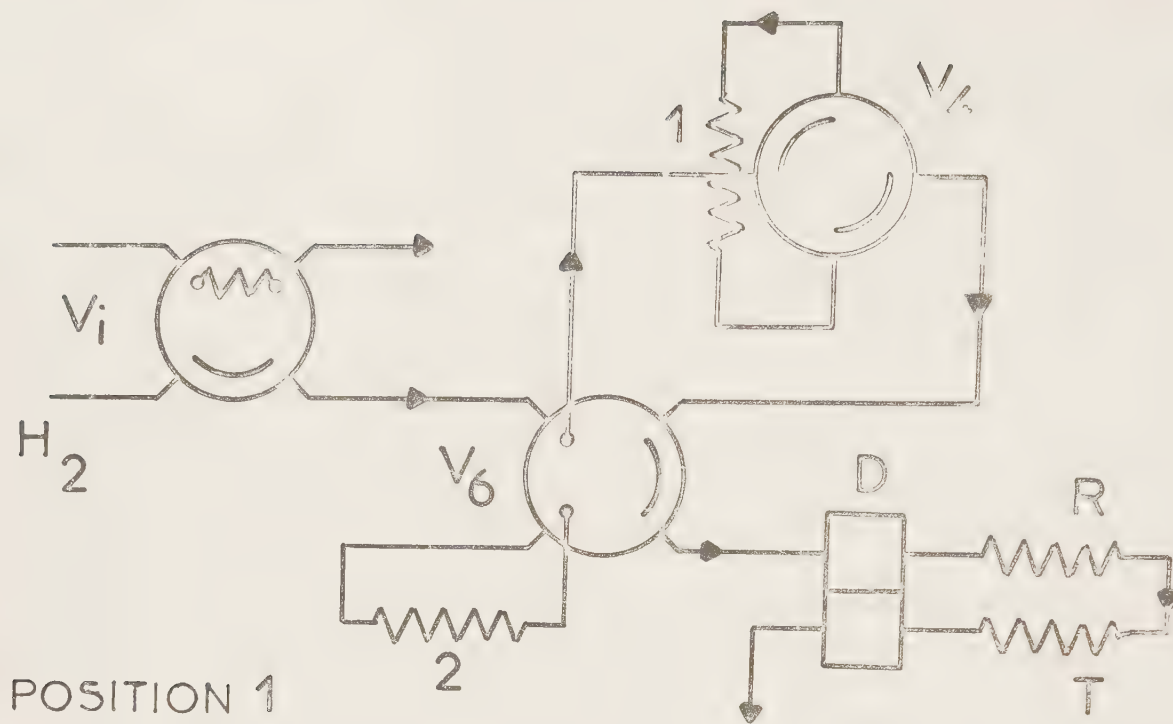
Au cours de l'étude de la réaction d'oxydation du propène nous avons eu à séparer :

|                    |                      |
|--------------------|----------------------|
| propène            | alcool isopropylique |
| éthylène           | alcool allylique     |
| acroléine          | monoxyde de carbone  |
| acétaldéhyde       | dioxyde de carbone   |
| oxyde de propylène | azote                |
| propanal           | oxygène              |
| acétone            | eau                  |

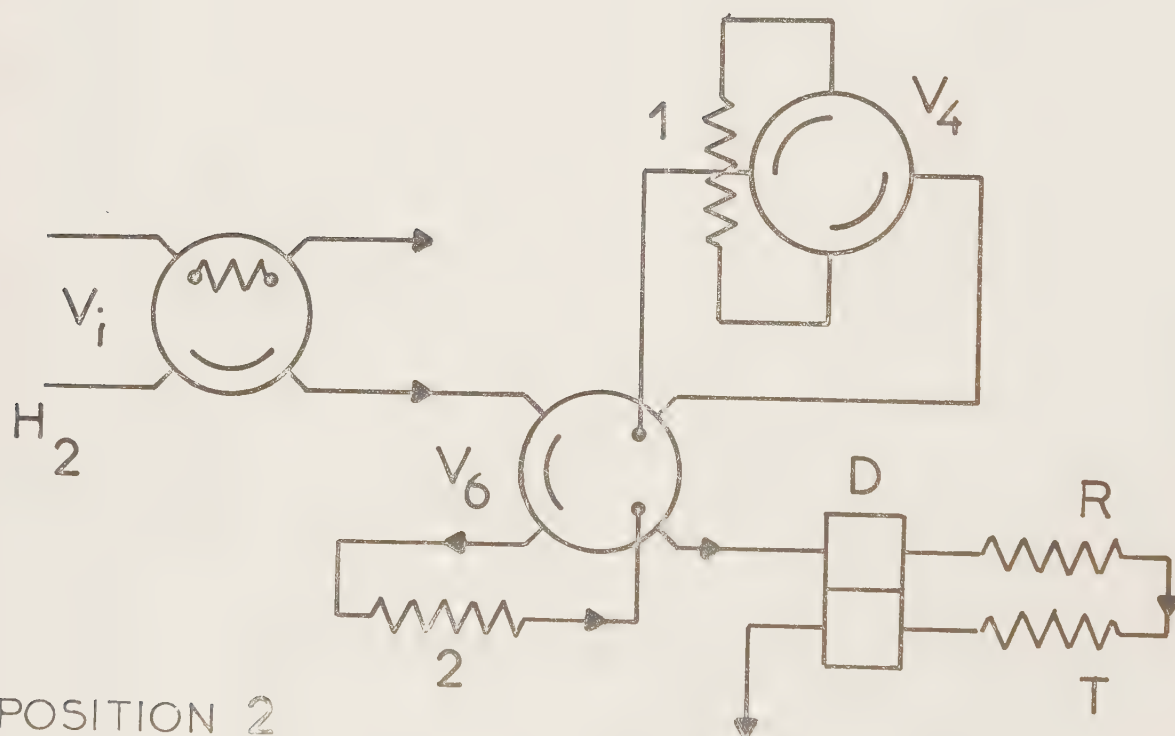
En présence d'ammoniac (ammonoxydation) il se forme en outre :

|               |                    |
|---------------|--------------------|
| acrylonitrile | acide cyanhydrique |
| acétonitrile  |                    |

Différentes solutions ont été trouvées, les premières n'utilisant qu'un détecteur à conductibilité thermique, la solution définitive ayant été rendue possible par la suite grâce à la disponibilité d'un appareil à ionisation de flamme.



POSITION 1



POSITION 2

Fig. 7 : Analyse sur le chromatographe à catharomètre

a) Avec un seul appareil

La figure 7 représente les deux positions de fonctionnement du montage d'analyse. Il comprend :

deux colonnes 1 et 2 qui sont disposées dans le même four, à  $90^\circ$ ,

un retard R,

une colonne de tamis moléculaire T placés à l'extérieur du four, dans une boîte isolée, à température ambiante.

Colonne 1 : inox 1/8' de 2,8 m remplie de PORAPAK Q 100-120 mesh

Colonne 2 : inox 1/8' de 5 m remplie de CHROMOSORB W 60-80 mesh imprégné de PEG 1500 (28 % en poids)

Retard : inox 1/4' de 9,10 m, vide

Tamis T : inox 1/4' de 2 m, remplie de TAMIS 13 X CARLO ERBA 60-80 mesh

L'analyse se fait en deux temps :

- En position 1, le gaz vecteur ( $H_2$ ) pousse l'échantillon sur la colonne 1 puis sur le tamis T, la colonne 2 étant fermée sur elle-même.

Les produits sortent dans l'ordre :

. sur la première branche du détecteur :

|                                   |             |
|-----------------------------------|-------------|
| air + CO                          | -           |
| CO <sub>2</sub>                   | 25 secondes |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>     | 40 -        |
| NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 135 -       |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>     | 190 -       |
| HCN                               | 260 -       |

. sur la deuxième branche du détecteur :

|                |       |
|----------------|-------|
| O <sub>2</sub> | 320 - |
| N <sub>2</sub> | 345 - |
| CO             | 450 - |

Les autres produits (acroléine, acétonitrile, acrylonitrile) éluent très lentement de la colonne 1 ; les pics correspondants sont trop larges pour être exploités. Afin de libérer rapidement la colonne 1, le sens du gaz vecteur est inversé dans cette colonne au moyen de la vanne V4 : les produits n'ayant pas encore élué ressortent en un pic global.

- En position 2, l'analyse se fait sur la colonne 2 puis sur le tamis T, la colonne 1 étant fermée sur elle-même. Les produits sortent dans l'ordre :

. sur la première branche du détecteur :

|                                                          |             |
|----------------------------------------------------------|-------------|
| air+CO <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + CO | -           |
| NH <sub>3</sub>                                          | 43 secondes |
| acroléine                                                | 225 -       |

. sur la deuxième branche du détecteur :

|                |       |
|----------------|-------|
| O <sub>2</sub> | 330 - |
| N <sub>2</sub> | 350 - |
| CO             | 460 - |

. sur la première branche du détecteur, les produits continuent d'éluier de la colonne 2 :

|                        |              |
|------------------------|--------------|
| CH <sub>2</sub> =CH-CN | 535 secondes |
| CH <sub>3</sub> -CN    | 600 -        |
| H <sub>2</sub> O       | 765 -        |

L'analyse complète de tous les produits demande 40 mn dans ces conditions.

#### b) Avec deux appareils

En plus du système ci-dessus, qui est maintenu tel quel, une vanne d'injection IF (voir figure 6) permet d'envoyer dans un chromatographe à ionisation de flamme INTERSMAT IGC 12 F un échantillon des réactifs, des produits ou des mélanges étalons. Cet appareil est équipé d'une colonne en inox 1/8', de 5m, garnie de chromosorb W 60-80 mesh imprégné de PEG 1500 (15 %). La température du four est de 90°, celle du détecteur de 110°.

Les produits sortent dans l'ordre :

|                                                               |             |
|---------------------------------------------------------------|-------------|
| $C_2H_4 + C_3H_6$                                             | -           |
| $CH_3-CHO$                                                    | 36 secondes |
| $CH_3-\underset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}}$ | 48 -        |
| $CH_3-CH_2-CHO$                                               | 60 -        |
| $CH_3-CO-CH_3$                                                | 68 -        |
| $CH_2=CH-CHO$                                                 | 90 -        |
| $CH_2=CH-CN$                                                  | 240 -       |
| $CH_3-CN$                                                     | 270 -       |
| $CH_2=CH-CH_2OH$                                              | 420 -       |

L'analyse sur cette colonne dure 10 mn.

La colonne de P.E.G. ci-dessus ne permet pas de séparer les acides carboxyliques. La présence d'acide acétique et d'acide acrylique dans les produits de la réaction d'oxydation du propène a été recherchée sur une colonne de 2m en 1/8" renfermant 10 % d'adipate de diéthylène glycol et 2 % d'acide phosphorique déposés sur Chromosorb P lavé à l'acide chlorhydrique et à la soude. A 110°C, avec un débit d'azote de 24 ml/mn, l'acide acétique est retenu 6,4 mn et l'acide acrylique 13 mn.



## CHAPITRE III

## MODE OPERATOIRE ET EXPRESSION DES RESULTATS

III - A . MODE OPERATOIRE

L'étude des réactions en phase homogène, la recherche du régime cinétique et l'étude de la mise en régime des catalyseurs (chapitre IV) ont permis de définir le mode opératoire ci-dessous.

III - A . 1 . Charge catalytique et réacteur

Le catalyseur étudié est réduit en poudre et tamisé 24-27 AFNOR (dimensions des mailles des tamis correspondants : 0,2-0,42 mm). Il est mélangé à de la poudre de quartz tamisée 27-31 AFNOR (0,49-1,0 mm) afin d'étaler l'effet thermique. La masse catalytique est constituée dans la plupart des cas de 0,1 à 8,0 g de catalyseur et 0,4 à 50 g de quartz.

Le volume libre au-dessus de la masse catalytique est rempli avec de la poudre de quartz 28-31 AFNOR dans le but de diminuer les volumes morts. Le réacteur est plongé dans le bain de sels à 250°C et porté à la température de travail en 3 à 5 heures sous courant d'air.

III - A . 2 . Le mélange réactionnel est préparé et envoyé sur le catalyseur au temps zéro par la manoeuvre du robinet r (figure 4). Le débit maximal est de 50 l/h. Le robinet r3 et les deux vannes de perte de charge permettent de faire varier le débit des réactifs dans le réacteur et, par conséquent, le temps de contact, tout en maintenant une pression constante dans les rotamètres (25 mmHg).

## III - A . 3. L'analyse

Après chaque modification des conditions dans le réacteur, une analyse des réactifs et des produits est faite toutes les vingt minutes jusqu'à ce que la composition des gaz soit constante.

III - B . EXPRESSION DES RESULTATS

Le taux de transformation TT d'un produit A ( $C_3H_6$  par exemple) en produit d'oxydation P est généralement défini comme le nombre de moles de P obtenues pour 100 moles de A introduites. Cette définition n'est plus valable si P contient moins d'atomes de carbone que A (dégradation) car, dans ce cas, le TT peut dépasser 100 %. Ainsi le taux de transformation en  $CO_2$ , noté  $TT_{CO_2}$ , dans la réaction d'oxydation complète de  $C_3H_6$  atteindrait 300 %. Il faut alors tenir compte du nombre d'atomes de carbone dans la molécule de P. La définition que nous avons adoptée est la suivante :

$$TT \text{ P } \% = \frac{\text{nombre de moles de P} \times \text{nombre d'atomes de carbone dans P}}{\text{nombre de moles de A} \times \text{nombre d'atomes de carbone dans A}} \times 100$$

Avec cette définition, la somme des TT des différents produits donne le bilan carbone de la réaction.

Le taux de transformation global TTG est défini par :

$$TTG \% = \frac{\text{nombre de moles de A ayant réagi}}{\text{nombre de moles de A introduites}} \times 100$$

Le rendement  $R_t$  en un produit P :

$$R_t \% = \frac{\text{nombre de moles de P obtenues}}{\text{nombre de moles de P correspondant au nombre de moles de A disparues}} \times 100$$

On voit que :

$$R_t = \frac{TT}{TTG}$$

Nous garderons l'appellation de sélectivité initiale - ou simplement sélectivité - en un produit P pour désigner le rendement en P extrapolé à conversion nulle. Pratiquement, la sélectivité sera mesurée par la pente à l'origine des courbes  $TT = f(TTG)$ .

Cette définition du rendement n'est pas satisfaisante du point de vue chimique ; si l'on veut représenter l'importance relative des trois voies de réaction de  $C_3H_6$

$$\begin{array}{lll} 1 : C_3 & C_3 & \text{pour les produits en } C_3 \\ 2 : C_3 & C_2 + C_1 & \text{pour les produits en } C_2 \\ 3 : C_3 & 3 C_1 & \text{pour les produits en } C_1 \end{array}$$

il faut tenir compte du fait que la formation de chaque mole de  $C_2$  entraîne fatalement l'apparition d'une mole de  $C_1$  ; donc, rapportés aux moles, les rendements seront :

$$\begin{array}{ll} \text{voie 1 :} & (TT_3/TTG) \times 100 \\ \text{voie 2 :} & 3/2 (TT_2/TTG) \times 100 \\ \text{voie 3 :} & (TT_1/TTG - 1/2 TT_2/TTG) \times 100 \end{array}$$

L'activité spécifique  $A_s$  du catalyseur est définie en millimoles de A converties par heure et par gramme de catalyseur :

$$A_s = \frac{1}{m} \times \frac{TTG \times 10^{-2}}{1/F} \times \frac{1}{22,4} \times X_A \times 10^{-3}$$

$m$  masse de catalyseur en grammes

TTG taux de transformation global en %

$F$  débit total entrant dans le réacteur,  
exprimé en N l/h

$X_A$  fraction molaire de A dans le mélange entrant.

Pratiquement, l'activité spécifique initiale seule nous intéresse : le rapport,

TTG / ( $m/F$ ) est déterminé en prenant la pente à l'origine des courbes

TTG = f ( $m/F$ ) .  $m/F$  est le "temps de contact" exprimé en gh/l.

L'activité intrinsèque  $A_i$  est définie par :

$$A_i = A_s / S$$

$S$  surface spécifique du catalyseur en  $m^2/g$

$A_i$  s'exprime en millimoles par heure et par  $m^2$

### III - C . PRECISION DES MESURES

#### III - C . 1 . Mesures de débits

Les débits gazeux sont mesurés au débitmètre à bulle de savon et rapportés aux conditions normales ( $0^\circ$ , 760 mm Hg) compte-tenu de la tension de vapeur saturante de l'eau dans le débitmètre  $P(H_2O)$

$$D_{0,760} = D_{c,P} \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P - P(H_2O)}{760}$$

P en mm Hg et t en °C sont la pression et la température ambiantes.

La mesure des débits d'ammoniac n'est pas possible au débitmètre à bulle : ce gaz se dissout dans la solution savonneuse avec dégagement de chaleur, et même en prenant la précaution de saturer cette solution d'ammoniac avant la mesure de débit, on constate que la vitesse de déplacement de la bulle dans le débitmètre n'est pas constante. Les débits d'ammoniac sont mesurés par acidimétrie.

La précision des rotamètres, indiquée par le constructeur est de 1 %. En réalité, les corrections à apporter pour tenir compte de la température, de la pression et de la nature du gaz sont si importantes qu'il est illusoire de se fier aux indications de ces appareils pour mesurer un débit, même après avoir fait un étalonnage avec le gaz considéré dans des conditions de température et de pression déterminées. Ces appareils nous ont néanmoins servi à contrôler la constance des débits au cours d'une manipulation, la température ambiante évoluant peu et la pression dans les rotamètres étant maintenue constante (P atmosphérique + 25 mm Hg) au moyen des vannes de perte de charge "van".

### III - C . 2 . Détecteurs des chromatographes

La linéarité des détecteurs a été vérifiée dans le domaine de leur utilisation et un contrôle de l'étalonnage est effectué chaque jour pour les produits principaux, de façon à tenir compte de l'évolution des colonnes.

Les gaz sont étalonnés par des mélanges préparés à la RAMPE A GAZ SETARAM.  
Les liquides sont étalonnés :

- soit par des solutions de produit pur dans un solvant, injectées à la seringue,
- soit lorsque c'est possible, par un saturateur et un condenseur maintenu à température constante par un cryostat à circulation SECASI.

Les volumes des boucles d'injection ont été mesurés par pesée de

mercure. Pour connaître le nombre de moles injectées par les vannes, on applique la loi des gaz parfaits :

$$N_{t,P} = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{V}{V_0}$$

$T, P, V$  conditions dans la boucle

$T_0, P_0, V_0$  conditions normales

### III - C . 3 . Calcul des erreurs

#### a - Erreur commise sur le dosage d'un produit étalonné sous forme gazeuse

Soit  $N_g$  le nombre de moles du produit  $g$  injectées à la vanne et  $H_g$  la hauteur du pic correspondant. La linéarité du détecteur et sa fiabilité se traduisent par :

$$N_g = H_g \cdot \frac{N_0}{H_0} \cdot K \quad (I)$$

$N_0$  et  $H_0$  correspondent au mélange étalon

$K$  est le coefficient de fiabilité du détecteur.

Le nombre de moles de gaz dans la boucle de la vanne s'obtient par application de la loi des gaz parfaits :

$$N_0 = \frac{P_{van} \cdot V_{van}}{R \cdot T_{van}} \cdot F_0 \quad (II)$$

$P_{van}$  pression dans la boucle d'injection

$T_{van}$  température dans la boucle d'injection

$V_{van}$  volume de la boucle

$R$  constante des gaz parfaits

$F_0$  fraction molaire du produit dans le mélange étalon

En portant (I) dans (II)

$$N_g = \frac{H_g}{H_0} K \frac{P_{van} \cdot V_{van}}{R \cdot T_{van}} F_0 \quad (III)$$

L'erreur relative commise sur la détermination de  $N_g$  :

$$\frac{\Delta N_g}{N_g} = \frac{\Delta H_g}{H_g} + \frac{\Delta H_0}{H_0} + \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta P_{van}}{P_{van}} + \frac{\Delta V_{van}}{V_{van}} + \frac{\Delta F_0}{F_0} \quad (IV)$$

$\frac{\Delta H_g}{H_g}$  et  $\frac{\Delta H_0}{H_0}$  : les hauteurs des pics peuvent être mesurées à 0,5 mm près ; on se sert de l'atténuateur du chromatographe pour avoir une hauteur supérieure à 100 mm.

$\frac{\Delta K}{K}$  : la fiabilité des détecteurs est estimée à 1 %

$\frac{\Delta P_{van}}{P_{van}}$  : la pression qui règne dans la boucle est peu différente de la pression atmosphérique

$\frac{\Delta V_{van}}{V_{van}}$  : 0,005 déterminé par l'écart entre les pesées de mercure

$\frac{\Delta T_{van}}{T_{van}}$  : la température de la boîte à vannes est réglée à 1° près à 130°C

$\frac{\Delta F_0}{F_0}$  : - pour les mélanges préparés à la rampe SETARAM  
 $\Delta F_0/F_0 = 1 \%$ , donné par le constructeur  
 - pour les mélanges préparés à l'aide d'un condenseur

dont la température est maintenue constante à 0,2° près,  $\Delta F_0/F_0 = 1 \%$

Avec ces valeurs, on trouve :

$$\frac{\Delta N_g}{N_g} = 3,5 \% \quad (V)$$

b - Erreur sur le dosage d'un produit étalonné à la seringue

Comme dans le calcul précédent

$$N_s = H_s \frac{N_0}{H_0} K \quad (VI)$$

mais ici

$$N_0 = V_s \cdot C_{sol} \quad (VII)$$

$V_s$  est le volume injecté à la seringue, en microlitres

$C_{sol}$  concentration en moles par microlitre de la solution étalon. Cette solution est préparée en pesant une masse  $m_0$  de produit pur dans une fiole de volume  $V_{fio}$

$$C_{sol} = \frac{m_0}{V_{fio}} \quad (VIII)$$

En portant (VII) et (VIII) dans (VI)

$$N_s = \frac{H_s}{H_o} \cdot K \cdot V_s \cdot \frac{m_o}{V_{fio}} \quad (IX)$$

L'erreur relative commise sur  $N_s$  :

$$\frac{\Delta N_s}{N_s} = \frac{\Delta H_s}{H_s} + \frac{\Delta H_o}{H_o} + \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta V_s}{V_s} + \frac{\Delta m_o}{m_o} + \frac{\Delta V_{fio}}{V_{fio}} \quad (X)$$

Avec

$$\Delta H_s/H_s \text{ et } \Delta H_o/H_o = 0,5 / 100$$

$$\Delta K / K = 0,01$$

$$\Delta m_o/m_o = 0,001$$

$$\Delta V_{fio}/V_{fio} = 0,005$$

$$\Delta V_s/V_s = 0,02$$

$$\frac{\Delta N_s}{N_s} = 4,6 \% \quad (XI)$$

#### c - Erreur commise sur le taux de transformation des produits

Si  $N$  désigne le nombre de moles de produit dosées et  $N_{pi}$  le nombre de moles de propène dosées dans les réactifs :

$$TT = \frac{N}{N_{pi}} \quad (XII)$$

Avec les valeurs données plus haut il vient :

- pour les produits étalonnés par des mélanges gazeux :

$$\frac{\Delta TT_g}{TT_g} = 7 \% \quad (VIII)$$

- pour les produits étalonnés à la seringue :

$$\frac{\Delta TT_s}{TT_s} = 8,1 \% \quad (IV)$$

d - Erreur commise sur le taux de transformation global

Avec la définition du TTG donnée précédemment :

$$TTG = \frac{N_{pi} - N_{ps}}{N_{pi}} \quad (V)$$

$N_{pi}$  nombre de moles de propène introduites (dosées dans les réactifs)

$N_{ps}$  nombre de moles de propène n'ayant pas réagi (dosées dans les produits)

$$\frac{\Delta TTG}{TTG} = \frac{N_i + N_s}{N_i (N_i - N_s)} \cdot N \quad (VI)$$

Le calcul de  $\Delta N_g / N_g$  a donné 0,035. D'après (VI), l'erreur sur le TTG

dépend du taux de conversion :

$$- \text{ pour TTG} = 100 \%, N_s = 0 \text{ et } \Delta \text{ TTG/TTG} = 3,5 \% \quad (\text{XVII})$$

$$- \text{ pour TTG} = 50 \%, N_s = N_i/2 \text{ et } \Delta \text{ TTG/TTG} = 10,5 \% \quad (\text{XVIII})$$

- lorsque TTG tend vers zéro l'erreur relative devient infinie.

En conséquence, après avoir vérifié en travaillant à fort taux de transformation que le bilan carbone est correct, il est plus intéressant de définir le TTG à faible conversion comme la somme des TT des différents produits :

$$\text{TTG} = \sum \text{TT}_i \quad (\text{XIX})$$

L'erreur relative sur cette somme ne dépasse pas 8 %.

#### e - Erreur commise sur l'activité

L'activité spécifique a été définie par :

$$A_s = \frac{1}{m} \frac{\text{TTG} \cdot 10^{-2}}{1/F} \frac{1}{22,4} \cdot X_A$$

Dans cette expression,  $F \cdot X_A$  représente le débit  $Q_A$  de propène à l'entrée du réacteur. Avec

$$\Delta Q_A / Q_A = 0,01$$

$$\Delta m / m = 0,001$$

$$\frac{\Delta A_s}{A_s} = 9 \% \quad (\text{XX})$$

L'activité intrinsèque est rapportée à la surface unité

$$A_i = \frac{A_s}{S} \quad (\text{XXI})$$

L'erreur relative sur la détermination de la surface spécifique des catalyseurs est de l'ordre de 5 %.

$$\frac{\Delta A_i}{A_i} = 14 \% \quad (\text{XXII})$$

f - Erreur commise sur les sélectivités initiales

Les sélectivités sont déterminées à partir des tangentes à l'origine des courbes  $TT = f(TTG)$ .

La sélectivité en un produit a pu être définie par

$$Sel_a = \frac{TTa}{TTG} = \frac{TTa}{TTa + TTs} \quad (\text{XXIII})$$

si s désigne l'ensemble des produits autres que a.

Un calcul immédiat conduit à l'expression de l'erreur relative sur la sélectivité en a :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Sel_a}{Sel_a} &= \frac{\Delta TTa}{TTa} \left( \frac{TTs}{TTa + TTs} \right) + \frac{\Delta TTs}{TTa + TTs} \\ &= (1 - Sel_a) \left( \frac{\Delta TTa}{TTa} + \frac{\Delta TTs}{TTs} \right) \end{aligned} \quad (\text{XXIV})$$

Il apparaît que cette erreur dépend de la sélectivité en a. Dans le cas d'un produit principal ( $Sel = 85 \%$ ) et dans le cas d'un produit secondaire ( $Sel = 5 \%$ ) l'expression (XXIV) devient, avec les valeurs données en (XIII)

et (XIX),

$$\text{produit principal} \quad \frac{\Delta \text{Sel}_a}{\text{Sel}_a} = 2,3 \%$$

$$\text{produit secondaire} \quad \frac{\Delta \text{Sel}_a}{\text{Sel}_a} = 14 \%$$

g - Erreur commise sur l'énergie d'activation

L'énergie d'activation  $E$  est déterminée à partir de la pente de la droite

$$\text{Log } v = f(1/T)$$

soit :

$$E = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\log v_1 - \log v_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

En différentiant cette expression et en prenant

$$\Delta T_1 = \Delta T_2 = 5^\circ\text{K}$$

$$T_1 = 653^\circ\text{K} \quad T_2 = 753^\circ\text{K}$$

$$\log v_1 - \log v_2 = 1,0$$

$$\Delta v_1/v_1 = \Delta v_2/v_2 = 9 \% \text{ (voir ci-dessus)}$$

il vient

$$\frac{\Delta E}{E} = 22 \%$$

En conclusion sur ce calcul d'erreur, il apparaît que l'erreur relative sur chacune des caractéristiques catalytiques est importante, en particulier sur l'activité initiale et sur les sélectivités en produits mineurs.

Nous pensons cependant qu'il convient de distinguer l'erreur absolue -qui est le maximum de l'écart entre la valeur réelle et la valeur mesurée, de la reproductibilité- qui peut être définie comme l'écart entre les valeurs obtenues au cours de deux manipulations effectuées dans les mêmes conditions. Nous avons vérifié que cette reproductibilité, dans les conditions définies au chapitre suivant, conduit à des valeurs qui diffèrent de moins de 3 %.

## CHAPITRE IV

## DEFINITION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

La mauvaise reproductibilité des premiers résultats nous a conduit à préciser l'influence des réactions en phase homogène, de la diffusion, de la forme du réacteur, et à considérer la mise en régime et la stabilité des catalyseurs.

IV - A . REACTIONS EN PHASE HOMOGENEIV - A . 1 . Introduction

Avant d'entreprendre l'étude d'une réaction catalytique hétérogène, il est prudent de vérifier qu'en l'absence de catalyseur, et dans les conditions qui sont celles de la catalyse, le mélange réactionnel ne subit pas de transformation. Cependant, le fait qu'il n'y ait pas de réaction lors de cet essai "à blanc" ne permet pas de conclure à l'inexistence des réactions en phase homogène au cours de la catalyse, certains des produits de la réaction hétérogène pouvant avoir une influence sur les réactions qui ont lieu dans le volume libre du réacteur.

GERMAIN et Coll. (31c) ont montré l'importance du volume libre après la charge catalytique dans la répartition des produits de l'ammoxydation du propène sur un catalyseur à base d'oxydes de bismuth et de molybdène.

Mc CAIN et GODIN (33) ont montré que l'acroléine provoque à 455° l'oxydation homogène du propène dans des conditions où le mélange air-propène ne réagit pas

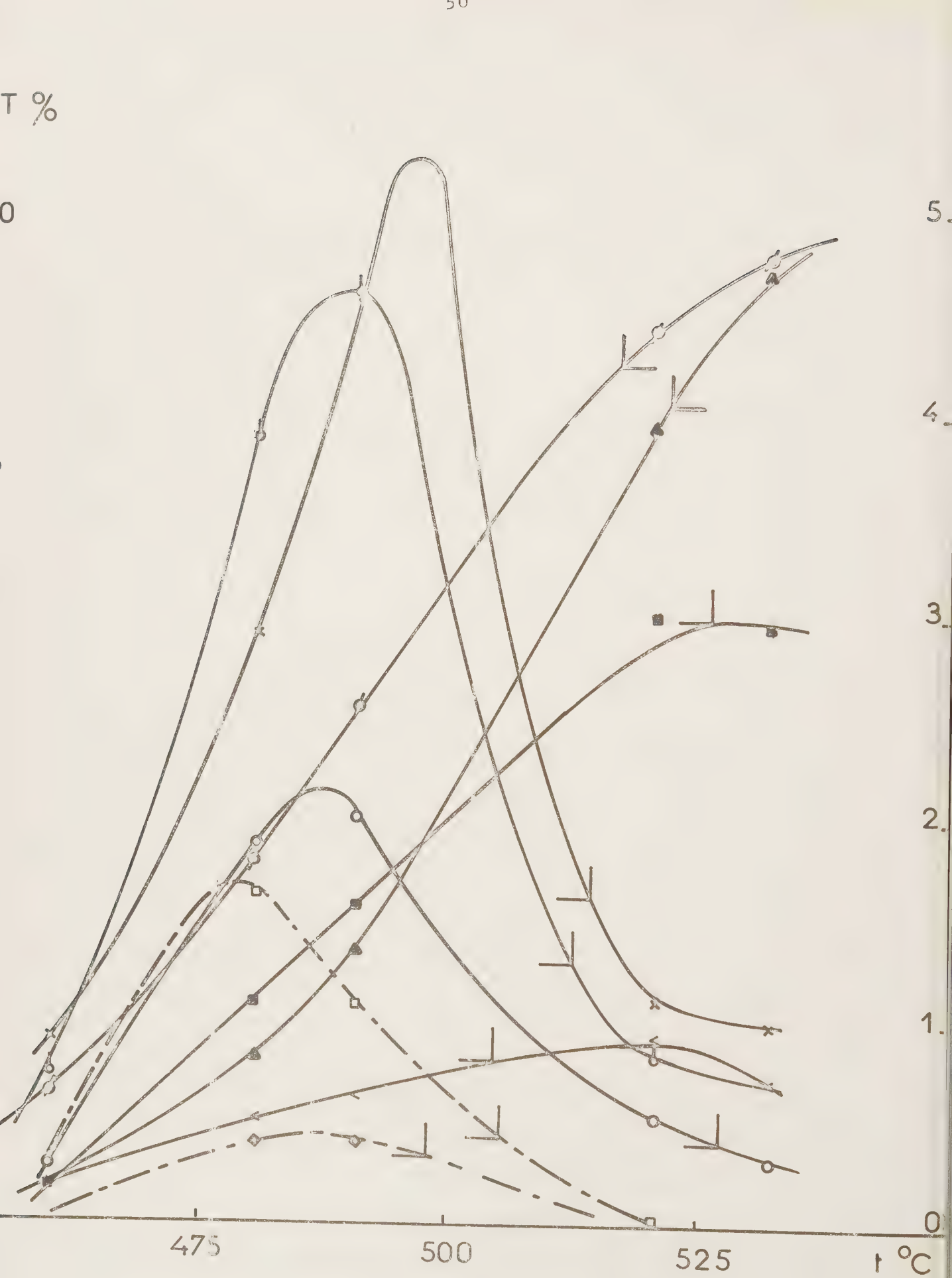


Fig. 8 : Oxydation du propène dans un réacteur vide.  
Taux de transformation en fonction de la température.

et ont conclu à l'importance des aldéhydes comme agents d'initiation des réactions d'autoxydation.

Or, il est connu que les mélanges oxygène-hydrocarbure et plus particulièrement oxygène-oléfine (34) conduisent dès 300°, dans des réacteurs vides ou remplis de matériau inerte, à des époxydes, des alcools, des aldéhydes et des acides.

Sans vouloir reprendre une étude complète qui sortait du cadre de notre travail, il nous a paru intéressant de voir dans quelles conditions notre dispositif expérimental pouvait permettre l'oxydation en phase homogène du propène, afin d'évaluer l'importance de ces réactions "parasites".

#### IV - A . 2 . Résultats expérimentaux

Le mélange OX : propène-air = 1-12 (débit total 6,5 l/h) et le mélange AMMOX : propène-ammoniac-air = 1-1,2-12 (débit total 6,1 lh) ont successivement été envoyés dans un réacteur vide, un réacteur rempli de billes de verre de 6 mm de diamètre et un réacteur rempli de poudre de quartz 28-31 AFNOR portés à différentes températures. Dans ces essais, le réacteur en pyrex modèle A a un corps proprement dit de 160 mm.

Les produits rencontrés dans tous les cas sont : les oxydes de carbone, l'éthylène, l'éthanal, le propanal, l'oxyde de propylène, l'acétone, l'acroléine, l'alcool allylique, et, en présence d'ammoniac l'acétonitrile.

Les figures 8 et 9 montrent l'évolution des taux de transformation de ces différents produits en fonction de la température, dans le cas d'un réacteur vide pour les mélanges OX et AMMOX respectivement. Il est à noter que dans ces conditions de temps de séjour, la conversion du propène atteint 10 % pour des températures de l'ordre de 440-450° et 90 % vers 520°. La plupart des produits d'oxydation ménagée commencent à se dégrader dès 480°.

Le taux de conversion du propène est fortement diminué lorsque le réacteur est rempli de billes de verre ou de poudre de quartz. L'allure des courbe

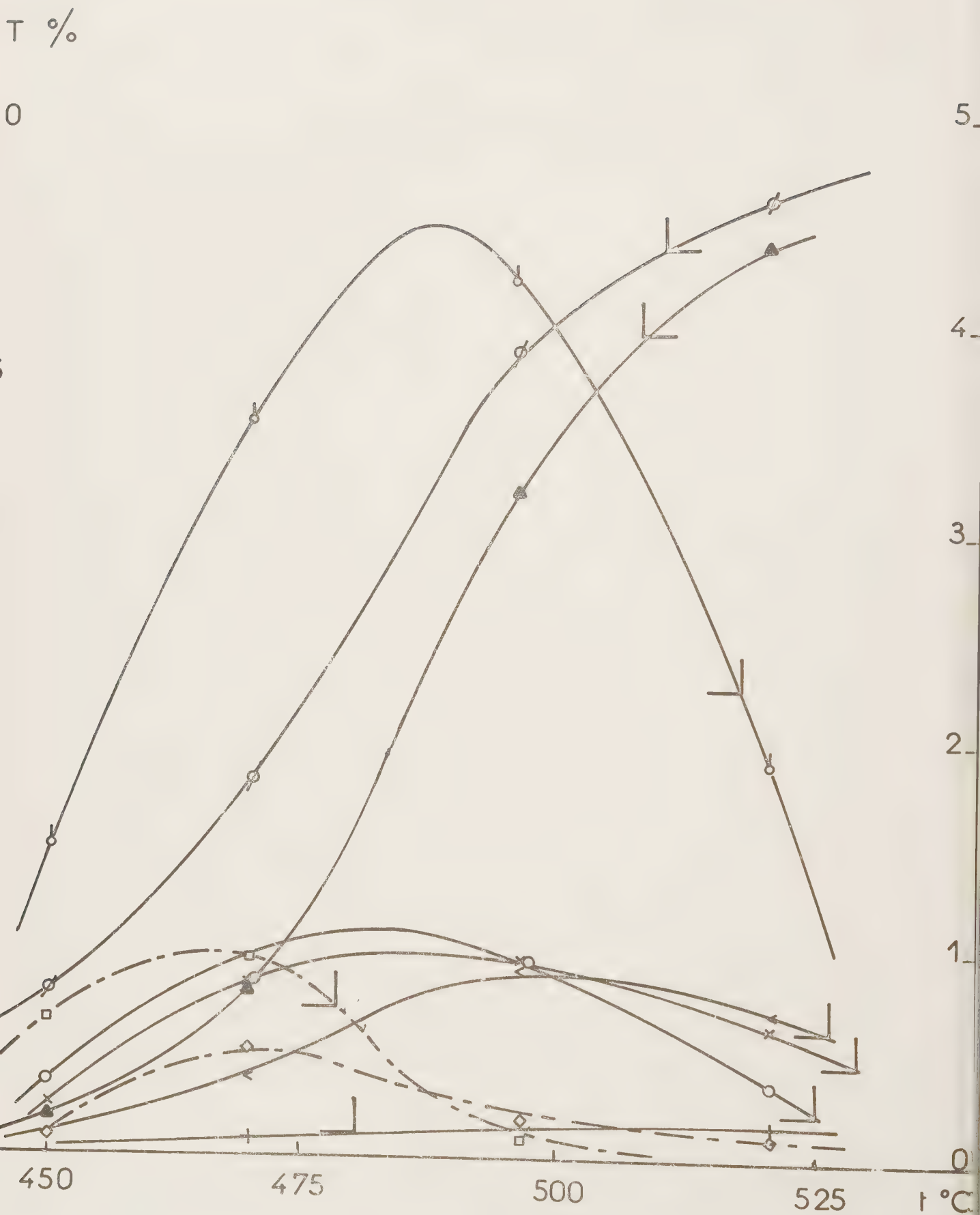


Fig. 9 : Ammoxidation du propène dans un réacteur vide.  
Taux de transformation en fonction de la température.

TT = f (température) n'est pas modifiée.

Les tableaux 2 et 3 donnent les taux de conversion du propène en % en fonction de la température dans les 6 cas.

Le volume libre dans chacun des réacteurs a été déterminé et le taux de transformation du propène a été calculé pour un volume libre de 1 ml, dans les 6 cas : tableaux 4 et 5.

Tableau 2

Taux de conversion du propène en % en fonction de la température

| mélange OX       | 450° | 475° | 500° | 520° |
|------------------|------|------|------|------|
| réacteur vide    | 9,5  | 28   | 65   | 88   |
| billes de verre  | -    | 5,8  | 8,3  | 13,2 |
| poudre de quartz | -    | 3,4  | 5,4  | 7,1  |

Tableau 3

Taux de conversion du propène en % en fonction de la température

| mélange AMMOX    | 450° | 475° | 500° | 520° |
|------------------|------|------|------|------|
| réacteur vide    | 16   | 44   | 82   | 92   |
| billes de verre  | -    | 3,7  | 11,2 | 20,0 |
| poudre de quartz | 6,8  | 14,2 | 24,0 | 38,6 |

Tableau 4

Taux de conversion du propène pour un volume libre de 1 ml en % . 100

| mélange OX       | 450° | 475° | 500° | 520° |
|------------------|------|------|------|------|
| réacteur vide    | 9,5  | 28   | 65   | 88   |
| billes de verre  | -    | 5,6  | 12,2 | 19,5 |
| poudre de quartz | -    | 5,0  | 7,9  | 10,5 |

Tableau 5

Taux de conversion du propène pour un volume libre de 1 ml en % . 100

| mélange AMMOX    | 450° | 475° | 500° | 520° |
|------------------|------|------|------|------|
| réacteur vide    | 16   | 44   | 82   | 92   |
| billes de verre  | -    | 5,5  | 16,5 | 29,4 |
| poudre de quartz | 10,0 | 20,9 | 35,3 | 58,3 |

IV - A . 3 . Discussion

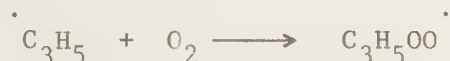
Les résultats précédents mettent en évidence l'importance des réactions d'oxydation homogène du propène et l'effet inhibiteur des surfaces de verre et de quartz. Cet effet s'explique aisément si l'on admet un mécanisme de réactions en chaîne avec intervention de radicaux : plus le rapport "surface / volume" est important, plus les radicaux formés ont une chance de se recombinaison aux parois et plus la réaction en phase homogène est limitée.

La nature exacte de ces réactions radicalaires est très controversée.

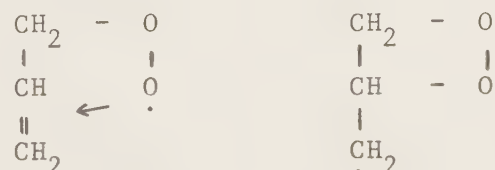
L'initiation correspondrait à l'arrachement d'un H allylique (10, 77 a) :



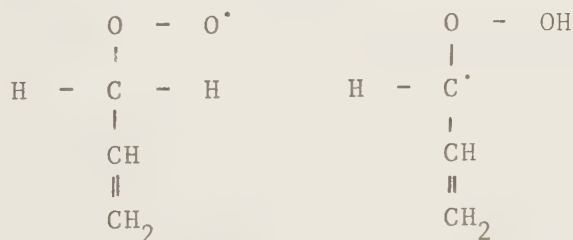
et à la formation d'un peroxyde (36) :



Selon SHTERN (77 b), il peut y avoir ensuite formation d'un peroxyde cyclique intermédiaire :

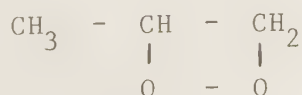


qui conduit au formaldéhyde et à l'acétaldéhyde, ou bien attaque de la liaison C-H voisine de l'électron libre de O :

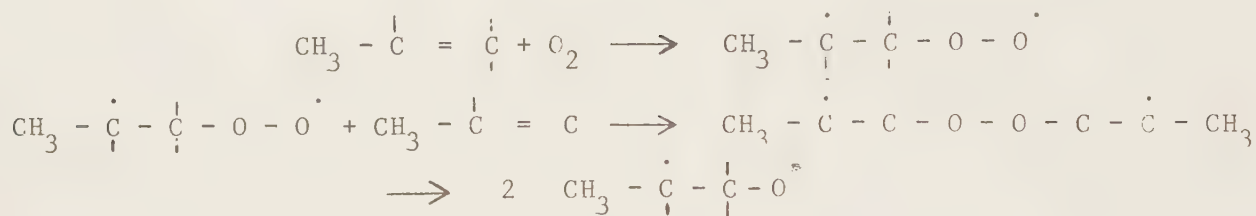


Ce radical explique la formation d'acroléine, d'acétaldéhyde et d'éthylène suivant les isomérisations et ruptures.

Selon MAREK et HAHN (78) l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont obtenus à partir du peroxyde qui résulte de l'addition de l'oxygène moléculaire à la double liaison :



La formation d'un biradical (34) peut expliquer la formation de l'oxyde de propylène :



Les aldéhydes formées sont des initiateurs efficaces :



Rappelons que l'étude du détail de ces réactions n'est pas le but de notre travail. Cependant, comme conséquence pratique des résultats ci-dessus, il conviendra, pour limiter l'importance des réactions en phase homogène, de diminuer les volumes morts en modifiant la géométrie du réacteur, et en remplissant avec de la poudre de quartz l'espace libre au-dessus de la charge catalytique.

Le réacteur utilisé pour ces essais comprenait un serpentin de préchauffage qui représente 30 % du volume du réacteur. Nous avons essayé de diminuer ce serpentin.

Une expérience simple permet de vérifier que si un thermocouple est plongé dans la branche d'arrivée des gaz du réacteur (figure 6) quelques millimètres au-dessous de la surface du bain, même pour des débits d'air de l'ordre de 100 l/h, ce thermocouple indique la température du bain. Ceci laisse penser que l'air circulant dans le tube de verre prend très rapidement la température du bain. Nous l'avons vérifié par un calcul approximatif.

La quantité de chaleur  $Q_1$  échangée pendant le temps  $t$  entre le bain à la température  $T_1$  et l'air à la température  $T_2$  dans un tube de longueur  $L$ ,

de diamètre intérieur  $d_i$  et extérieur  $d_e$  est donné par (37a) :

$$Q_1 = \frac{\pi L}{\frac{1}{k_i d_i} + \frac{1}{2\lambda} \ln \frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{k_e d_e}} (T_1 - T_2) t$$

$k_i$  et  $k_e$  sont les coefficients de transmission de chaleur entre le bain et le verre d'une part et entre le verre et l'air d'autre part. Ils englobent toutes les grandeurs qui influent sur l'écoulement et le transfert de chaleur.

$\lambda$  est le coefficient de conductibilité du verre.

La difficulté réside dans l'évaluation des coefficients de transmission de chaleur. Pour  $k_i$  on trouve (37b) :

$$k_i = 0,040 \left[ \frac{vit_i \cdot d_i}{a} \right]^{0,75} \frac{\lambda_a}{d_i}$$

$a$  est la capacité de conductibilité de température de l'air en  $m^2/h$

$vit_i$  est la vitesse d'écoulement de l'air dans le tube en  $m/h$

$\lambda_a$  est le coefficient de conductibilité de l'air en  $Kcal/h \cdot Cm$

Pour  $k_e$  l'expression est de la forme :

$$k_e = 0,092 \left[ \frac{vit_e \cdot d_e}{a} \right]^{0,75} \frac{\lambda_b}{d_e}$$

$vit_e$  et  $\lambda_b$  concernent le bain de sel.

Nous n'avons pas de valeur concernant la transmission de chaleur entre le sel fondu à 500° et le verre. Néanmoins, en estimant que ce transfert est bon, c'est-à-dire qu'en négligeant le terme  $1/k_e d_e$  devant les deux autres termes du dénominateur de l'expression de  $Q_1$  et en désignant par  $Q_2$  la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer l'air entrant dans le tube à la température  $T_i$  à la température  $T_1$  du bain, le calcul peut être poursuivi en égalant  $Q_1$  à  $Q_2$

$$Q_2 = m \cdot C_p \cdot (T_1 - T_i)$$

$m$       masse d'air

$C_p$       capacité calorifique de l'air

Les valeurs de  $a$ ,  $\lambda_a$ ,  $C_p$ , dépendent de la température ; dans ce calcul approximatif, nous avons pris comme valeur moyenne de la température  $(T_1 + T_i)/2$ . On arrive à la conclusion qu'il faut un temps de l'ordre de  $10^{-4}$  seconde pour que l'air atteigne la température du bain à 1 % près. Le temps réel est probablement plus long, mais ce calcul n'a d'autre ambition que d'être en accord avec le résultat expérimental, à savoir qu'un serpentín de préchauffage est inutile.

En conclusion, cette étude sur les réactions en phase homogène nous a permis de mesurer l'importance que peuvent prendre ces réactions "parasites" si certaines précautions sont négligées. Cependant, comme il a déjà été signalé plus haut, la présence de quelques grains de catalyseur dans le garnissage du réacteur peut modifier la nature et l'ampleur des réactions homogènes dans des proportions importantes. Nous reviendrons sur ce point en IV - E.

## IV - B . REGIME CINETIQUE ET REGIME DIFFUSIONNEL

### IV - B . 1 . Introduction

Lors d'une réaction catalytique hétérogène, il existe toujours au voisinage de la surface du catalyseur des gradients de concentration et de température qui assurent le transfert de matière et de chaleur. Les vitesses d'apparition des différents produits dans la phase gaz,  $V$ , diffèrent d'autant plus de la vitesse de la réaction catalytique,  $V_c$ , que ces gradients sont plus importants. Il convient donc, avant de commencer l'étude d'un catalyseur, de s'assurer qu'on est en régime cinétique et non en régime diffusionnel qui se traduit par une vitesse de diffusion  $V_d$  très inférieure à la vitesse  $V_c$  de la réaction proprement catalytique.

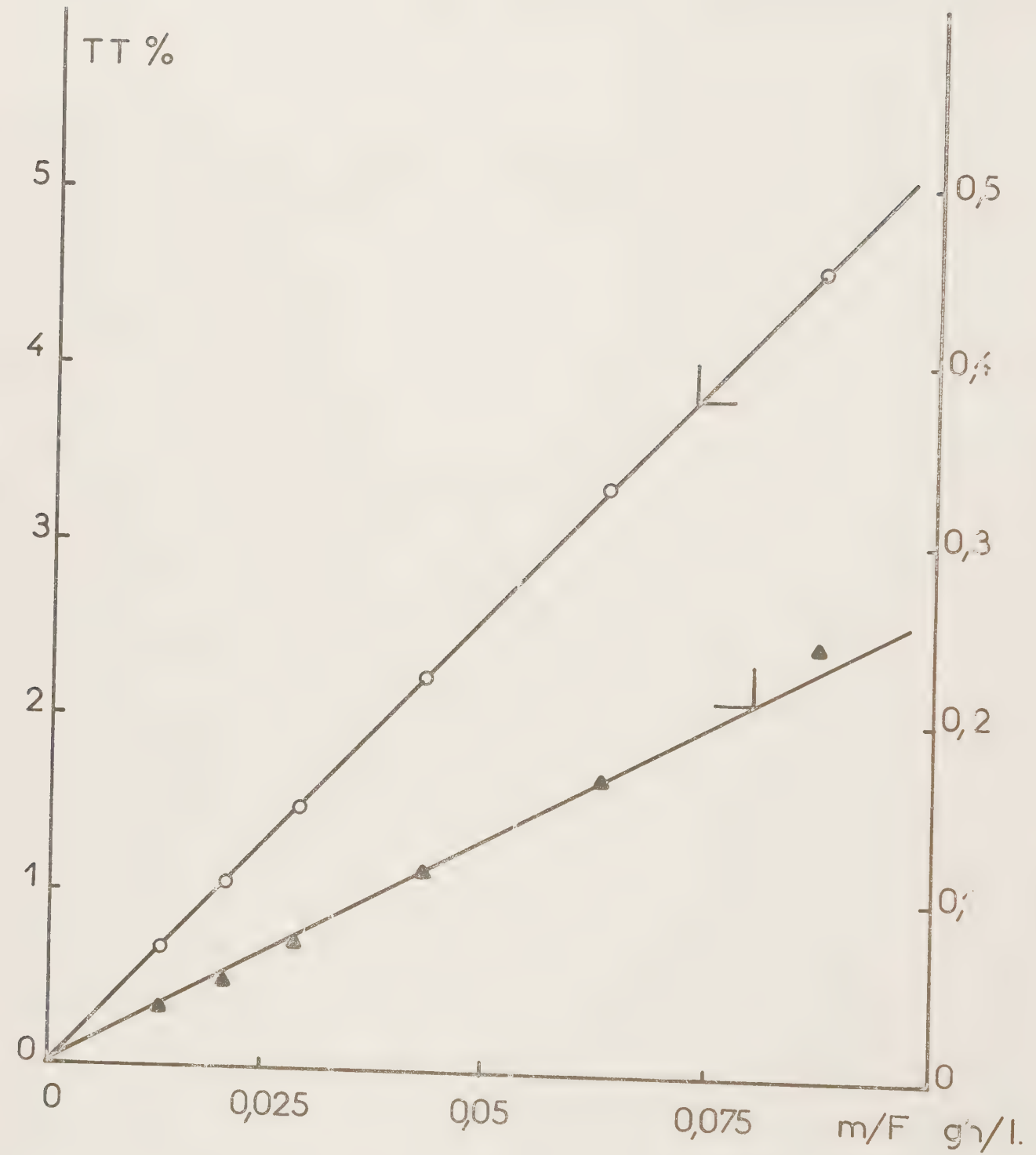
On distingue deux phénomènes de diffusion :

- la diffusion externe entre la phase gaz et la surface géométrique apparente du grain de catalyseur
- la diffusion interne concernant les catalyseurs micro-poreux pour lesquels il existe un gradient de concentration axial tel que le fond des micropores ne reçoit plus de réactif et reste inutilisé.

On sait que  $V_c$  augmente beaucoup lorsque la température croît alors que  $V_d$  évolue peu. Pour une réaction donnée, la diffusion interviendra d'autant plus que la température sera plus élevée, parce que dans ces conditions la diffusion limite la réaction.

Quelques critères pratiques permettent de démontrer l'existence des limitations diffusionnelles :

- pour la diffusion externe, la vitesse de réaction apparente augmente avec la vitesse d'écoulement du mélange des réactifs
- pour la diffusion interne, cette vitesse augmente lorsqu'on diminue la grosseur des grains.



10 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C dans un réacteur B.  
Taux de transformation en fonction du temps de contact.

#### IV - B . 2 . Résultats expérimentaux

Nous avons voulu vérifier que dans nos conditions expérimentales les gradients de concentration et de température sont négligeables.

##### a - Influence du débit

Nous avons tracé les courbes "taux de transformation en fonction du temps de contact" à de nombreuses reprises pour déterminer l'activité initiale de nos catalyseurs.

- En oxydation, les taux de conversion du propène en acroléine et en dioxyde de carbone (les deux produits principaux) sont proportionnels au temps de contact lorsque le débit est important. Les vitesses d'apparition des produits sont constantes, ce qui signifie que -dans ces conditions-, la diffusion d'une part des réactifs vers la surface, d'autre part des produits vers la phase gaz n'est pas limitative.

La figure 10 résume les résultats obtenus dans les conditions suivantes :

- . température 453°
- . réactifs :  $C_3H_6$  - air = 1 - 10
- . débit total compris entre 12 et 20 l/h
- . charges catalytiques    a) 0,210 g Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 + 20 g de quartz  
                                       b) 0,670 g        "                        "                        "
- . réacteur modèle B (h = 60 mm)

Les trois points à gauche correspondent à la charge a . On remarque en particulier que les résultats obtenus avec les deux charges a et b sont parfaitement cohérents.

Tous les catalyseurs étudiés se sont comportés de la même façon en oxydation.

- En ammoxydation, les conclusions ne sont pas aussi nettes.

Sur les deux mêmes charges a et b on a envoyé à 453°C le mélange



TT %

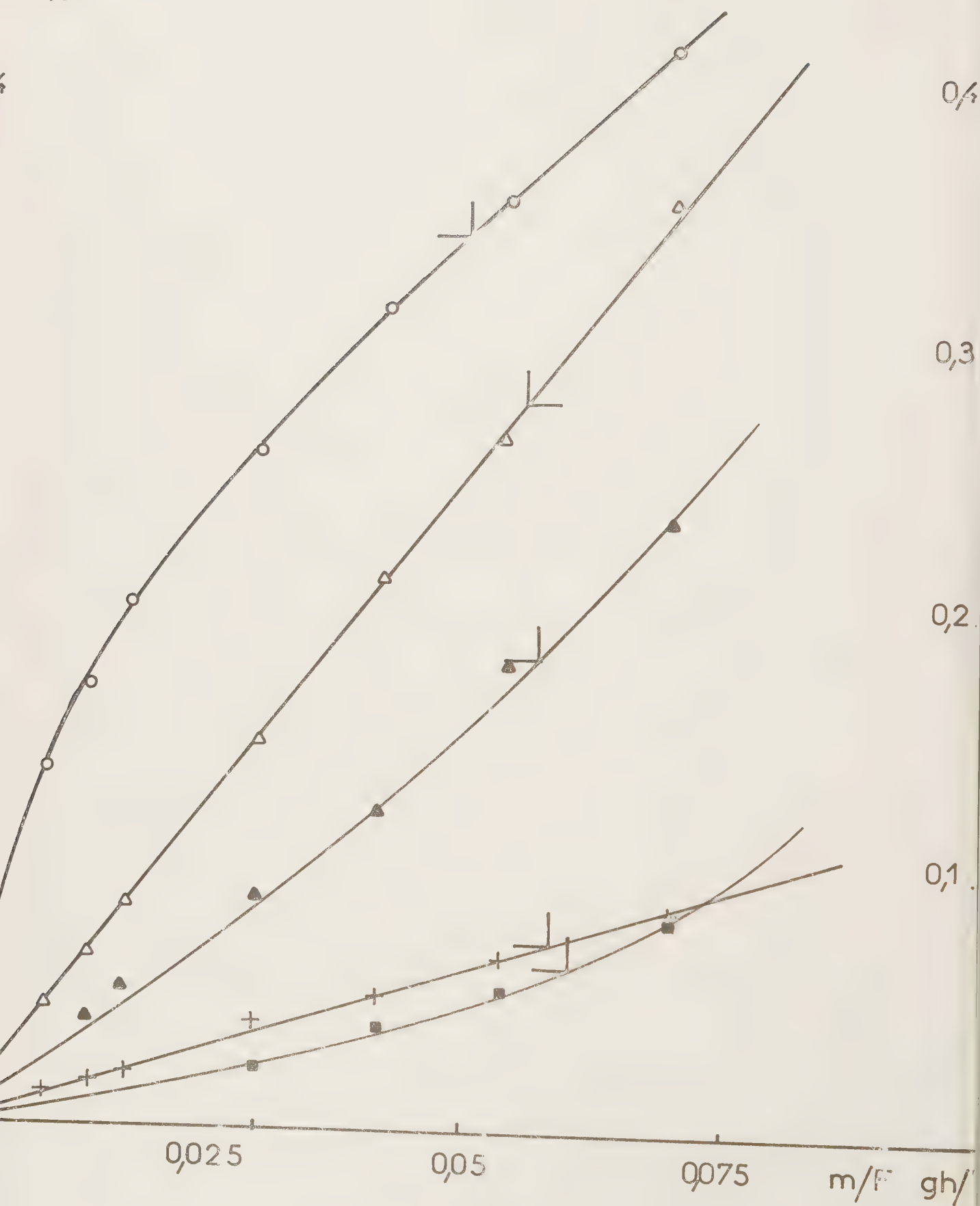


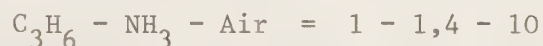
fig. 11 : Ammoxidation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C dans un réacteur B.  
Taux de transformation en fonction du temps de contact.

avec un débit compris entre 12 et 22 l/h. Sur la figure 11 les trois points à gauche correspondent à la charge a , les quatre autres à la charge b.

Les vitesses de formation de l'acrylonitrile et du dioxyde de carbone restent constantes mais la vitesse de formation de l'acroléine est maximale à fort débit. Nous pensons qu'il ne s'agit pas de diffusion et nous verrons par la suite l'interprétation à donner à cette variation de vitesse.

#### b - Influence de la grosseur des grains

Nous avons étudié l'influence de la taille des grains de catalyseur en envoyant un mélange de composition constante



à débit constant (221/h) et à température constante (453°C) successivement sur plusieurs charges de granulométrie différente.

Les résultats sont résumés dans le tableau 6 :

Tableau 6

Taux de transformation global en fonction de la masse et de la granulométrie

| masse en g | 0,2 - 0,42 mm | inf. à 0,01 mm | pastille 3 mm |
|------------|---------------|----------------|---------------|
| 0,050      | 0,142         | 0,143          | -             |
| 0,100      | 0,279         | -              | -             |
| 0,178      | 0,510         | 0,525          | 0,560         |
| 0,200      | 0,565         | 0,590          | -             |
| 0,670      | 1,96          | -              | -             |

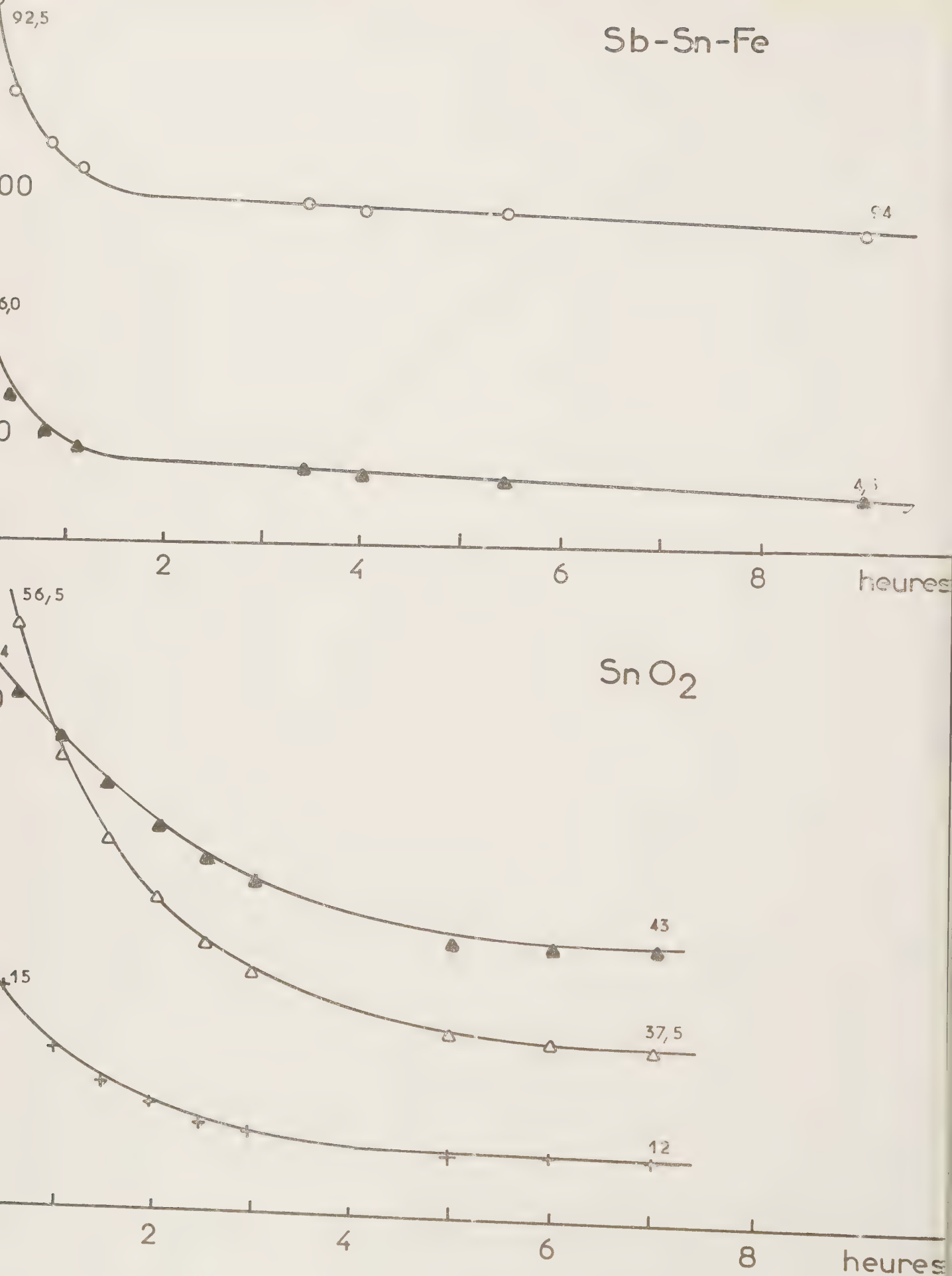


Fig. 12 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C. Mise en régime.  
 Fig. 13 : Ammoxydation du propène sur SnO<sub>2</sub> à 453°C. Mise en régime.

Ces résultats ont été obtenus dans un réacteur en U modèle C. La charge catalytique comporte 0,2 à 0,4 g de quartz de granulométrie 27-31 AFNOR. Ils montrent que dans ces conditions, d'une part la conversion est proportionnelle à la masse et, d'autre part que la grosseur des grains n'intervient pas, donc qu'il n'y a pas de diffusion interne ; d'ailleurs, la faible aire spécifique de ce catalyseur corrobore l'absence de micropores.

#### IV - C . MISE EN REGIME ET STABILITE DES CATALYSEURS

Lorsqu'on envoie un mélange de composition constante, à débit constant sur un catalyseur maintenu à température constante, il faut une mise en régime de l'ordre de plusieurs heures pour que les concentrations des différents produits à la sortie du réacteur n'évoluent plus. La mise en régime observée pour la plupart des catalyseurs est illustrée par les deux exemples ci-dessous.

##### IV - C . 1 . Catalyseur Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25

Le mélange  $C_3H_6$  - air = 1 - 10 a été envoyé avec un débit de 9,9 l/h sur une charge comprenant 1,0 g de catalyseur dilué dans 20 g de quartz maintenue à 453°C. On a suivi les concentrations des différents produits à la sortie du réacteur en fonction du temps de fonctionnement (figure 12).

Au début, pendant une à deux heures, il se produit une variation rapide et importante des vitesses d'apparition des différents produits. Puis une variation lente et régulière se poursuit pendant 20 à 25 heures (pseudo-palier) avant que le catalyseur atteigne son "état d'équilibre".

Nous avons remarqué

- que deux charges neuves de catalyseur en poudre donnent les mêmes résultats
- que l'on obtient les mêmes allures de courbes avec une charge de pastilles

- que le phénomène est le même lorsqu'on se place à faible taux de conversion (inf. 10 %) et à fort taux (50 %)
- qu'il ne s'agit pas de frittage en comparant l'aire spécifique des pastilles neuves ( $14,5 \pm 0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à celle des pastilles ayant séjourné dans le réacteur une journée sans réaction ( $14,6 \pm 0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et une journée de travail ( $13,6 \pm 0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- qu'il ne s'agit pas d'un encrassement car il n'a été trouvé aucune trace de carbone sur les pastilles ayant travaillé 10 heures
- que le phénomène est le même en présence d'ammoniac (ammonoxydation) et de vapeur d'eau
- que l'activité dépend des pressions partielles des réactifs utilisées dans les essais précédents.

Sur la figure 12 les nombres sur les courbes correspondent aux sélectivités exprimées en %. On remarque que dans le cas du catalyseur Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 et du mélange propène-air = 1-10, la mise en régime s'accompagne d'une légère augmentation de la sélectivité en acroléine (92,5 à 94 %).

#### IV - C . 2 . Catalyseur $\text{SnO}_2$ calciné à $850^\circ\text{C}$

La figure 13 correspond à la mise en régime d'une charge composée de 0,148 g d'oxyde d'étain calciné à  $850^\circ\text{C}$  et de 20 g de quartz en présence du mélange  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-HN}_3\text{-Air} = 1\text{-}1,4\text{-}10$  avec un débit de 22 l/h, à  $453^\circ\text{C}$ . La variation des vitesses de formation des différents produits est importante au cours des 5 premières heures mais le régime d'équilibre est atteint plus rapidement que dans le cas précédent. Les sélectivités en acrylonitrile et en dioxyde de carbone passent de 56,5 et 24 % respectivement à 37,5 et 43 %.

La plupart des catalyseurs que nous avons étudiés présentent le même phénomène : une mise en régime lente et des caractéristiques à l'état "d'équilibre" passablement différentes de celles dans les premières minutes de fonctionnement.

Il faut en tenir compte dans la comparaison des résultats obtenus "à l'état d'équilibre" et en micro-réacteur chromatographique.

Il nous semble possible d'interpréter cette mise en régime par une diffusion lente de l'oxygène du réseau vers la surface du catalyseur, l'ensemble de la masse catalytique devant atteindre un état d'oxydation d'équilibre. Dans cette hypothèse, au cours de cette étape (38), l'oxygène du réseau prendrait part à la réaction. Le fait que la mise en régime est beaucoup plus rapide à 500° qu'à 400° (2 à 3 heures au lieu de 30 à 35 heures) va finalement dans le sens de cette hypothèse.

Il n'a pas été possible, par des diagrammes aux rayons X, de mettre en évidence une différence entre le catalyseur neuf et le catalyseur en "état d'équilibre". Ceci vient peut-être du fait que la proportion en poids de l'oxyde qui est modifié au cours de la mise en régime (couches superficielles) est trop faible pour être décelée ou bien que l'oxygène interstitiel qui diffuse vers la surface s'élimine sans variation des paramètres du réseau.

#### IV - C . 3 . Conclusion

Les conséquences pratiques de cette étude sont importantes. Pour qu'un catalyseur donne des résultats reproductibles, il faut qu'il soit suffisamment "gonflé" d'oxygène, par un balayage préalable à l'air par exemple. Dans ces conditions, sa courbe de mise en régime ressemble à celles qui ont été décrites ; si l'on néglige cette précaution, le catalyseur peut atteindre plus rapidement un "état de régime" qui diffère de "l'état d'équilibre" décrit ci-dessus.

A la suite de ces observations, nous avons défini un état standard d'oxydation de la masse catalytique. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi l'air ( $P_{O_2} = 152 \text{ torr}$ ) comme oxydant de référence.

Le mode opératoire comporte

- un balayage d'une nuit à l'air, à la température de travail pour chaque

charge neuve

- pour chaque composition des réactifs, le tracé de la courbe de mise en régime la définition du point D début du pseudo-palier et du palier

- entre chaque essai, un balayage à l'air pendant 1 à 3 heures pour reconditionner le catalyseur.

Si les conditions de mise en fonctionnement sont respectées, la reproductibilité des caractéristiques à l'état d'équilibre est bonne.

#### IV - D . INFLUENCE DE LA DILUTION ET DE LA HAUTEUR DU LIT CATALYTIQUE

Le mélange  $C_3H_6-NH_3-Air = 1-1,2-10$  a été envoyé successivement sur quatre charges de masse, de dilution et de hauteur différentes placées dans un réacteur modèle B (hauteur du corps 155 mm) maintenu à  $453^\circ C$ . Conformément aux conclusions du paragraphe IV-A, le volume libre au-dessus du lit a été rempli de quartz. Dans chaque cas, les courbes  $TT = f(m/F)$  et  $TT = f(TTG)$  ont été tracées ; l'élévation de température mesurée dans la gaine centrale a été de 4 à  $9^\circ C$ .

Le tableau 7 résume les principaux résultats.

Avec 2,67 g de catalyseur, les maxima ne sont pas atteints.

Ces résultats montrent que la dilution et que la hauteur du lit modifient peu les valeurs concernant le produit principal (acrylonitrile), produit peu sensible aux réactions de dégradation en phase homogène. Par contre, l'acroléine et les sous-produits de la réaction varient plus. En effet, il est connu (32) qu'en présence de quartz et d'ammoniac, l'acroléine conduit très rapidement à  $460^\circ C$  aux oxydes de carbone (91 %), à l'éthylène (7 %) et à l'acétonitrile (2 %).

Tableau 7

Influence de la dilution et de la hauteur du lit catalytique

|                         |                 |          |        |          |      |
|-------------------------|-----------------|----------|--------|----------|------|
| catalyseur (g)          | 8 <sup>''</sup> | 5,33     | 2,67   | 8        | 2,67 |
| diluant (g)             | 50              | 33,3     | 16,7   | 50       | 50   |
| hauteur (mm)            | 125             | 80       | 40     | 125      | 116  |
| dilution                | 6,2             | 6,2      | 6,2    | 6,2      | 18   |
| sélectivité en          |                 |          |        |          |      |
| CH <sub>2</sub> =CH-CN  | 81,3 %          | 79,5 %   | 79,9 % | 80 %     | 79 % |
| CF <sub>2</sub> =CH-CHO | 3,05            | 2,5      | 3,1    | 2,1      | 2,0  |
| CH <sub>3</sub> -CN     | 2,82            | 2,87     | 2,66   | 2,80     | 3,05 |
| HCN                     | 5,1             | 3,5      | 3,6    | 5,0      | 4,4  |
| CO + CO <sub>2</sub>    | 4,0             | 3,8      | 4,1    | 4,0      | 4,5  |
| TT max. et (TTG)        |                 |          |        |          |      |
| CH <sub>2</sub> =CH-CN  | 65,5(91)%       | 65(88) % | -      | 67(89) % | -    |
| CH <sub>2</sub> =CH-CHO | 1,66(73)        | 2,04(77) | -      | 1,16(76) | -    |
| HCN                     | 8,75(93)        | 9,4(95)  | -      | 9,1(93)  | -    |



#### IV - E . INFLUENCE DU REACTEUR

Les réacteurs modèle A et B -figure 5- primitivement retenus pour cette étude ont un corps proprement dit suffisamment important pour qu'il soit possible de diluer fortement le catalyseur et, par conséquent, d'étaler l'effet thermique. Avec une charge de 1 g d'oxydes actifs dilués dans 20 g de quartz, l'élévation maximale de température -mesurée au moyen d'un thermocouple dont une branche plonge dans le bain et l'autre se déplace dans la gaine centrale du réacteur- est inférieure à 1°C. Cependant, la connaissance de la température du lit renseigne peu sur la température réelle du catalyseur au cours de la réaction, température qu'il est possible de mesurer par d'autres techniques, par exemple, le dépôt du catalyseur sur une sonde thermométrique à résistance de platine (39).

Les résultats rapportés dans les paragraphes précédents nous ont conduits à diminuer autant que possible le temps de séjour des gaz dans l'enceinte réactionnelle. Nous avons adopté pour ceci un réacteur en pyrex réduit à un simple tube en U de diamètre intérieur 4 mm et de hauteur 400 mm (modèle C, figure 5) dans lequel la masse catalytique limitée à un gramme pour des raisons de perte de charge, est maintenue par un petit tampon de laine de verre. Il n'est plus possible de connaître la température du lit ; cependant, les résultats du tableau 6, p. 63, montrent que le TTG reste proportionnel à la masse de catalyseur jusqu'à 0,670 g. Par conséquent, dans ces conditions, ( $m < 0,670$  g) nous pouvons supposer que la chaleur dégagée par la réaction, proportionnelle à la masse de catalyseur, s'élimine convenablement, et que l'augmentation de la température du lit reste faible.

Nous avons comparé les résultats obtenus à faible conversion avec une même masse de catalyseur dans les réacteurs modèle B et C (figure 5).

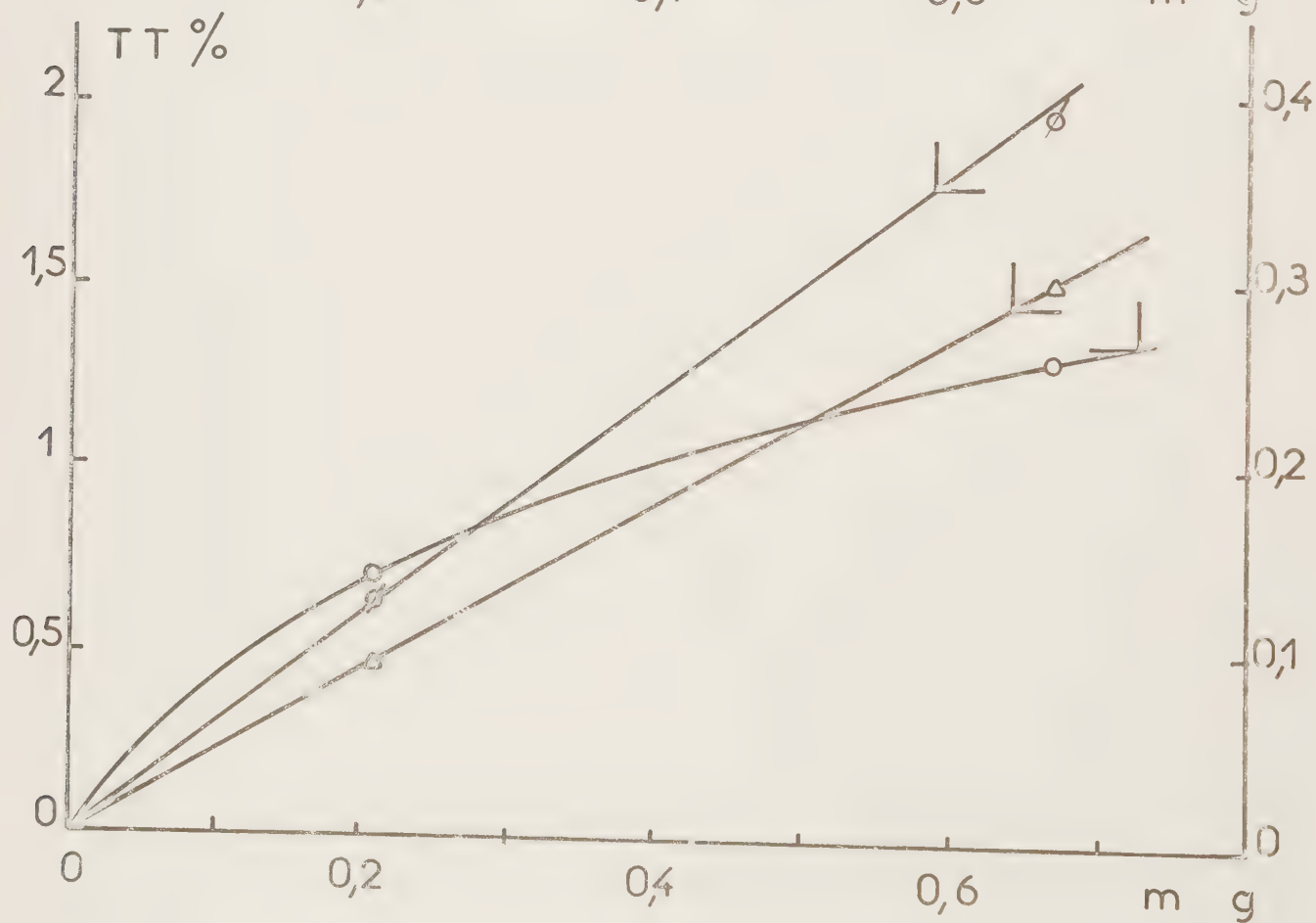
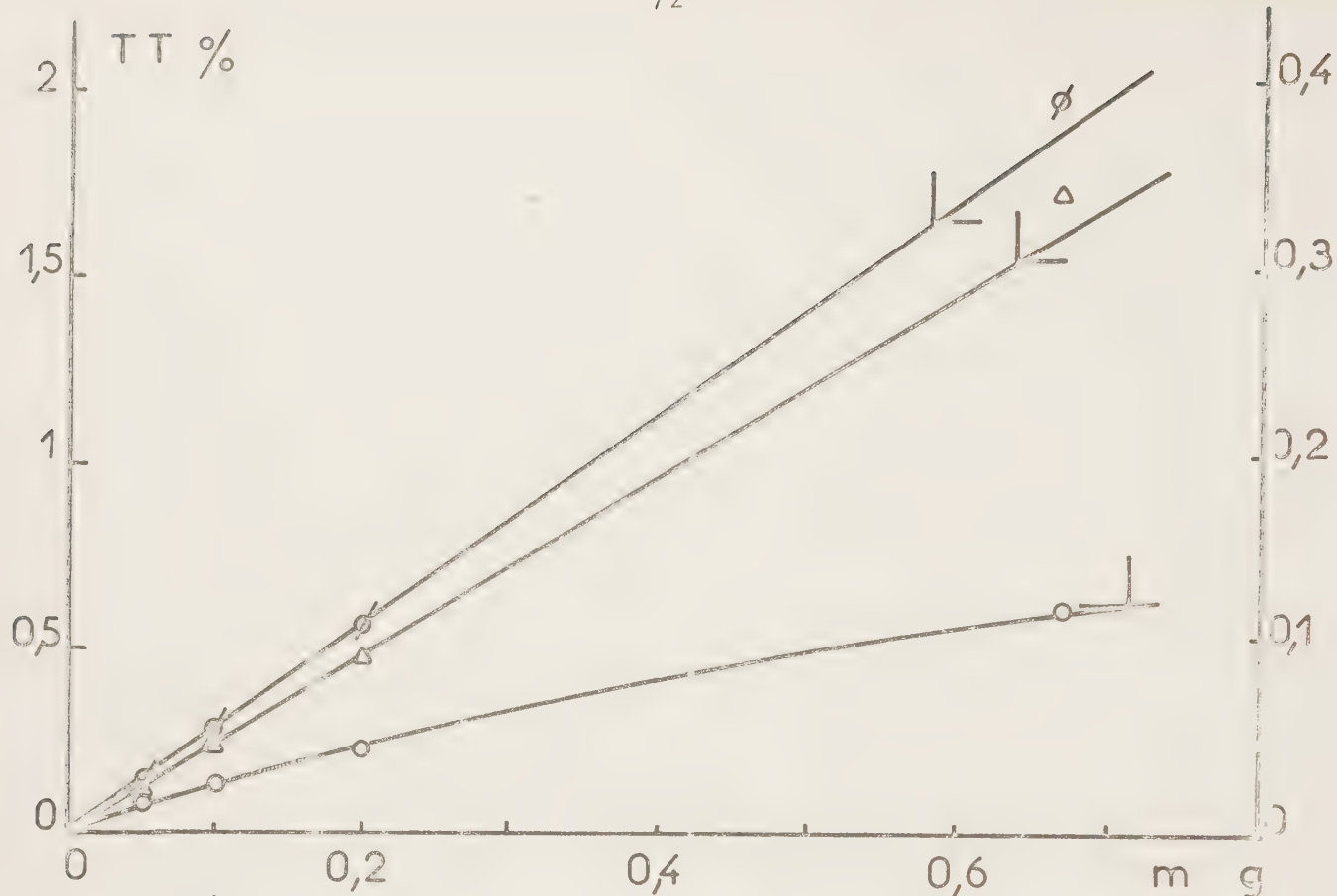


fig. 14 : Ammoxidation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453° dans un réacteur C.  
Taux de transformation en fonction de la masse de catalyseur.

fig. 15 : Id. Réacteur B.

IV - E . 1 . En ammoxydation

Le mélange  $C_3H_6-HN_3-Air = 1-1,4-10$  a été envoyé avec un débit de 22,4 Nl/h dans un réacteur modèle B contenant successivement 0,210 g et 0,670 g de Sb-Sn-Fe dilués dans 20 g de quartz,

puis dans un réacteur modèle C contenant 0,050 ; 0,100 ; 0,200 ; et 0,670 g du même catalyseur et 0,3 à 0,4 g de quartz.

La comparaison des résultats est immédiate sur les figures 14 et 15. Pour une même masse de catalyseur, 0,20 g, le taux de transformation global et le taux de transformation en acrylonitrile sont sensiblement les mêmes dans les deux réacteurs : 0,60 % et 0,45 % pour B et 0,57 % et 0,47 % pour C, mais le taux de transformation en acroléine est trois fois plus important dans le réacteur B : 0,135 % au lieu de 0,46 %. Les sélectivités initiales que l'on définit ainsi à partir des courbes  $TT = f(TTG)$  sont passablement différentes dans les deux cas.

Tableau 8

Ammoxydation du propène : sélectivités déterminées dans les réacteurs B et C

| sélectivités en % | réacteur B | réacteur C |
|-------------------|------------|------------|
| $CH_2=CH-CN$      | 67         | 86         |
| $CH_2=CH-CHO$     | 25,9       | 9          |
| $CH_3-CN$         | 1,6        | 1,8        |
| $CO + CO_2$       | 4,6        | 3,0        |
| $C_2H_4$          | 1,0        | 0          |

IV - E . 2 . En oxydation

Le mélange  $C_3H_6$ -Air = 1-10 envoyé sur les mêmes charges conduit à des résultats un peu différents : le taux de transformation en acroléine et en  $CO_2$ , les deux seuls produits à faible conversion et le TTG restent proportionnels à la masse de catalyseur dans les deux réacteurs. Les sélectivités ainsi définies sont dans le tableau 9.

Tableau 9

Oxydation du propène : sélectivité déterminée dans les réacteurs B et C

| Sélectivité en % | réacteur B | réacteur C |
|------------------|------------|------------|
| $CH_2=CH-CHO$    | 93         | 95         |
| $CO_2$           | 5,6        | 4,5        |

IV - E . 3 . Discussion

L'interprétation proposée pour expliquer les différences entre les deux réacteurs tient compte des réactions homo-hétérogènes. Dans la réaction d'ammoxydation, une même masse de catalyseur conduit à d'autant plus d'acroléine que le volume libre du réacteur est plus grand. Cependant, dans un réacteur modèle B rempli uniquement de quartz, la production d'acroléine est très faible (§ IV - A). La désorption des radicaux  $C_3H_5$  est peu probable à cette température (74). Il a été prouvé que les aldéhydes sont de puissants agents d'initiation (33) et nous pouvons donc penser à une réaction en chaîne initiée par l'acroléine :



Cette autocatalyse se poursuit en phase gaz suivant le schéma proposé page 55. La dégradation en présence d'oxygène (32) de l'acroléine en acétaldéhyde sélectivité initiale (16 %) et en oxydes de carbone sélectivité initiale (35 %), sa dégradation très rapide en phase gaz en présence d'ammoniac (32) en oxydes de carbone, éthylène sélectivité initiale (7 %) et en acétronile sélectivité initiale (2 %) et son ammoxydation en acrylonitrile en présence du catalyseur donnent une idée de la complexité de la réaction d'ammoxydation du propène et de la difficulté de faire la part du rôle du catalyseur.



## CHAPITRE V

## CINETIQUE DE L'OXYDATION ET DE L'AMMOXYDATION

DU PROPENE SUR LE CATALYSEUR  $\text{Sb-Sn-Fe} = 4-1-0,25$ .

Les données bibliographiques sur la cinétique de l'oxydation et de l'ammoxydation du propène sur les catalyseurs  $\text{Sb-Sn-O}$  sont rares. Si l'influence du rapport  $\text{Sb/Sn}$  a été étudié par trois groupes de chercheurs (22, 23, 24), par contre, l'influence des pressions partielles des réactifs n'a été abordée que par GODIN, McCAIN, PORTER (24) en oxydation et par TRIFIRO, LAMBRI, PASQUON (40) en ammoxydation. Nous avons entrepris la cinétique de ces deux réactions sur le solide ternaire  $\text{Sb-Sn-Fe} = 4-1-0,25$ . L'influence du fer dans ce catalyseur sera discutée dans une partie ultérieure (chapitre VI).

V - A . INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

La modification du temps de contact défini par  $m/F$ , obtenue par le changement de la masse  $m$  du catalyseur ou du débit  $F$  des réactifs, permet l'étude de la réaction à différents degrés d'avancement et l'établissement d'un schéma cinétique formel.

V - A . 1 . Oxydation du propène à  $453^\circ\text{C}$ 

Le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Air  $\approx 1-10$  a été envoyé avec un débit variable de 20 à 3 l/h sur une charge comprenant 4 g de catalyseur dilués dans 20 g de quartz ; l'élévation maximale de température dans la gaine centrale du réacteur (modèle B) a été de  $5^\circ\text{C}$ .

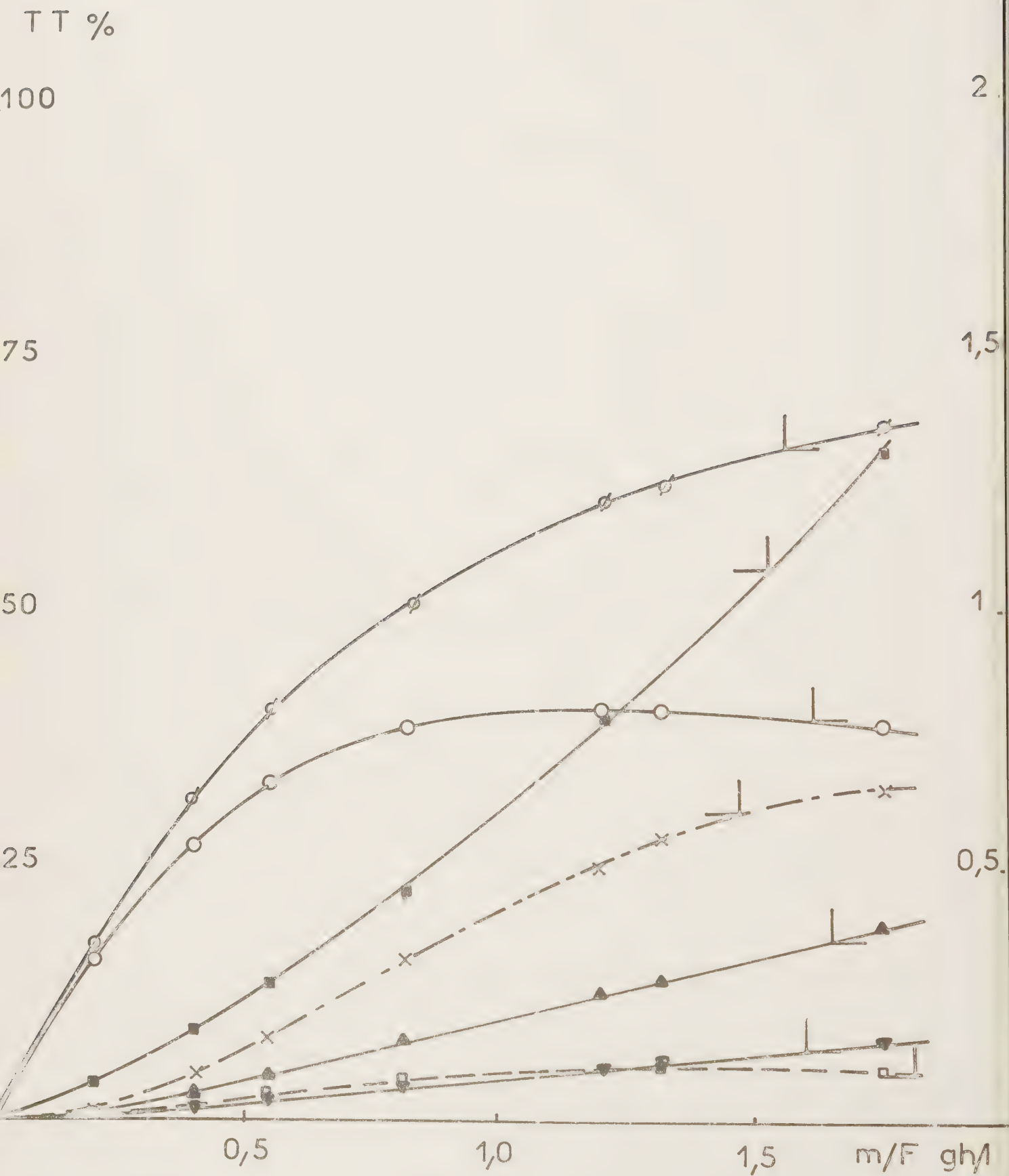


Fig. 16 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C dans un réacteur B.  
Taux de transformation en fonction du temps de contact.

L'évolution des taux de transformation en différents produits en fonction du temps de contact a été portée sur la figure 16. Aux temps de contact les plus élevés, l'acroléine, l'acétaldéhyde et l'oxyde de propylène commencent à se dégrader.

Nous n'avons détecté ni acide acrylique ni acide acétique. Les courbes  $TT = f(TTG)$  -figure 17- permettent, avec les réserves qui ont été faites au chapitre IV, d'extrapoler les sélectivités initiales :

|               |       |
|---------------|-------|
| $CH_2=CH-CHO$ | 92 %  |
| $CO + CO_2$   | 7     |
| $CH_3-CHO$    | < 0,1 |
| $C_2H_4$      | 0,4   |

Les maxima de l'acroléine ( $TT = 41 \%$ ) et de l'acétaldéhyde ( $TT = 0,1 \%$ ) se situent à une conversion du propène de 60 %. Au maximum, le rendement en acroléine est de l'ordre de 67 %. L'activité initiale est de 3,5 mmole/gh.

Les valeurs initiales ont été précisées en envoyant ce même mélange sur deux charges composées de 0,210 et 0,670 g de catalyseur dilués dans 20 g de quartz. Dans ces conditions, l'élévation de température est inférieure à 1°C.

Les résultats sont portés sous forme de courbes  $TT = f(TTG)$  sur la figure 18. Les valeurs des sélectivités initiales sont très voisines de celles obtenues dans les essais précédents

|               |       |
|---------------|-------|
| $CH_2=CH-CHO$ | 93 %  |
| $CO + CO_2$   | 5,6   |
| $CH_3-CHO$    | < 0,1 |
| $C_2H_4$      | 0,3   |

L'activité spécifique est plus faible :  $A_s = 2,9$  mmole/gh ; la différence peut venir de l'élévation de température du lit lorsque la charge est plus

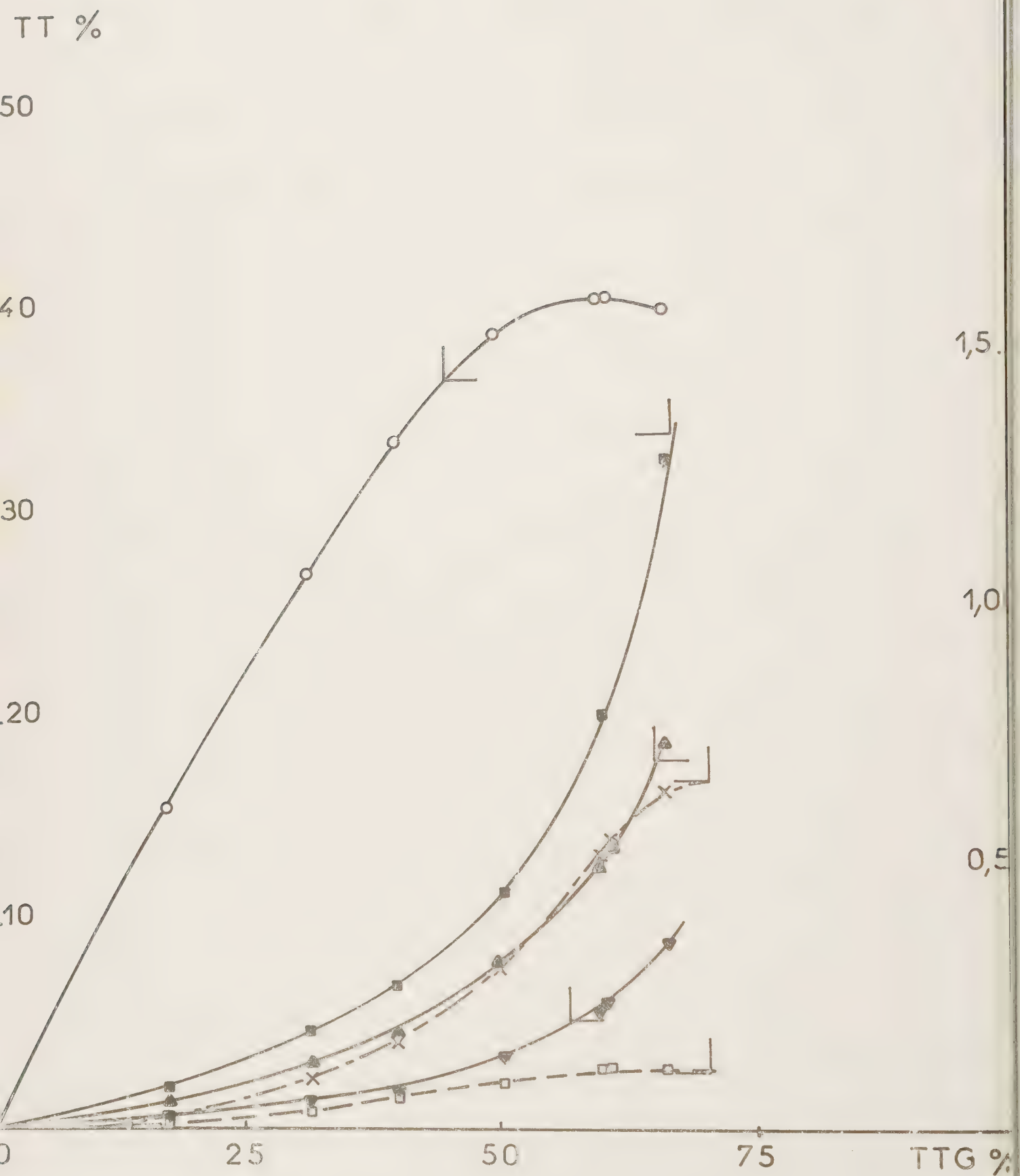
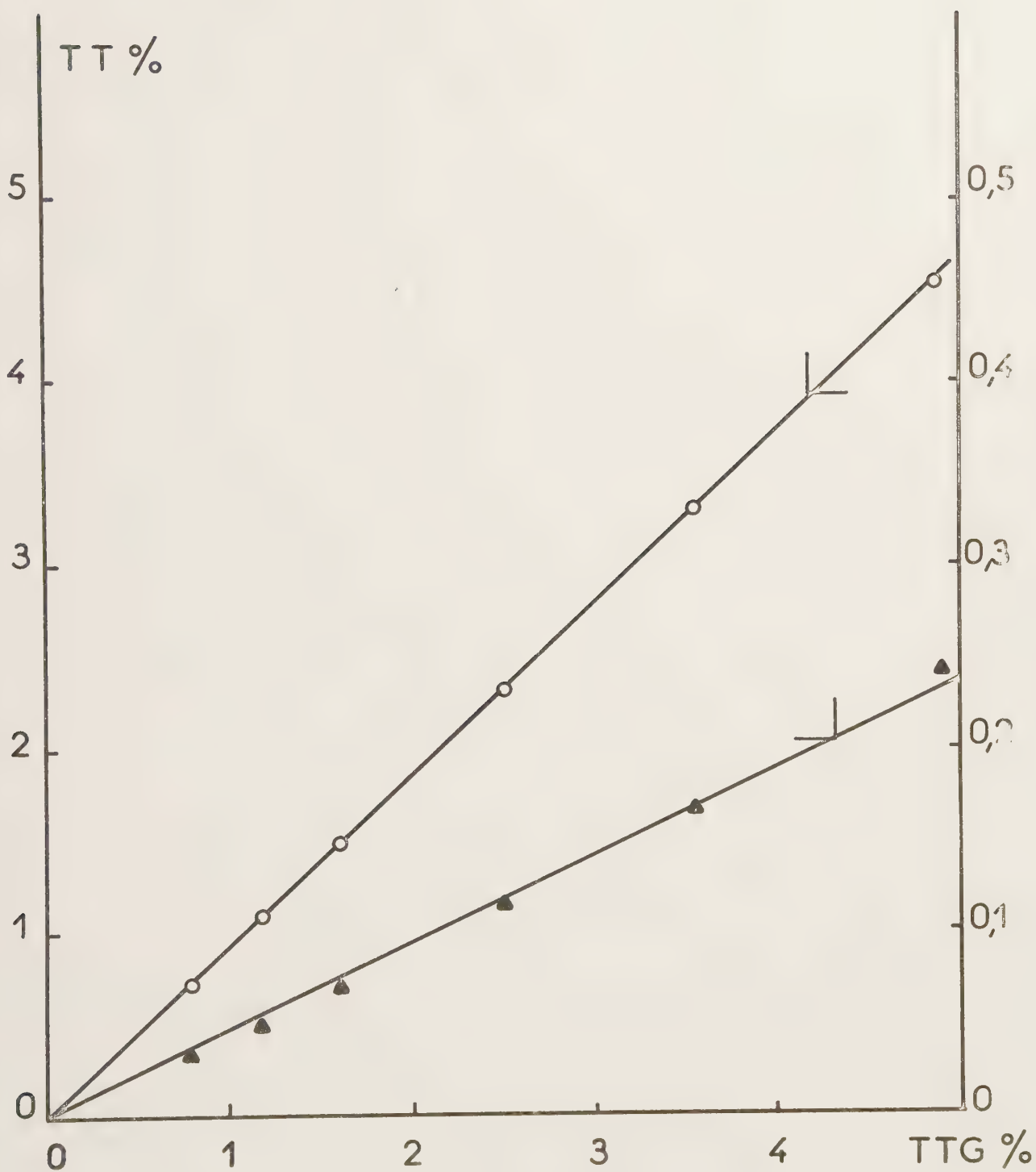


Fig. 17 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C dans un réacteur P.  
Taux de transformation en fonction du taux de transformation global



g. 18 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C dans un réacteur B.  
Taux de transformation en fonction du taux de transformation global.

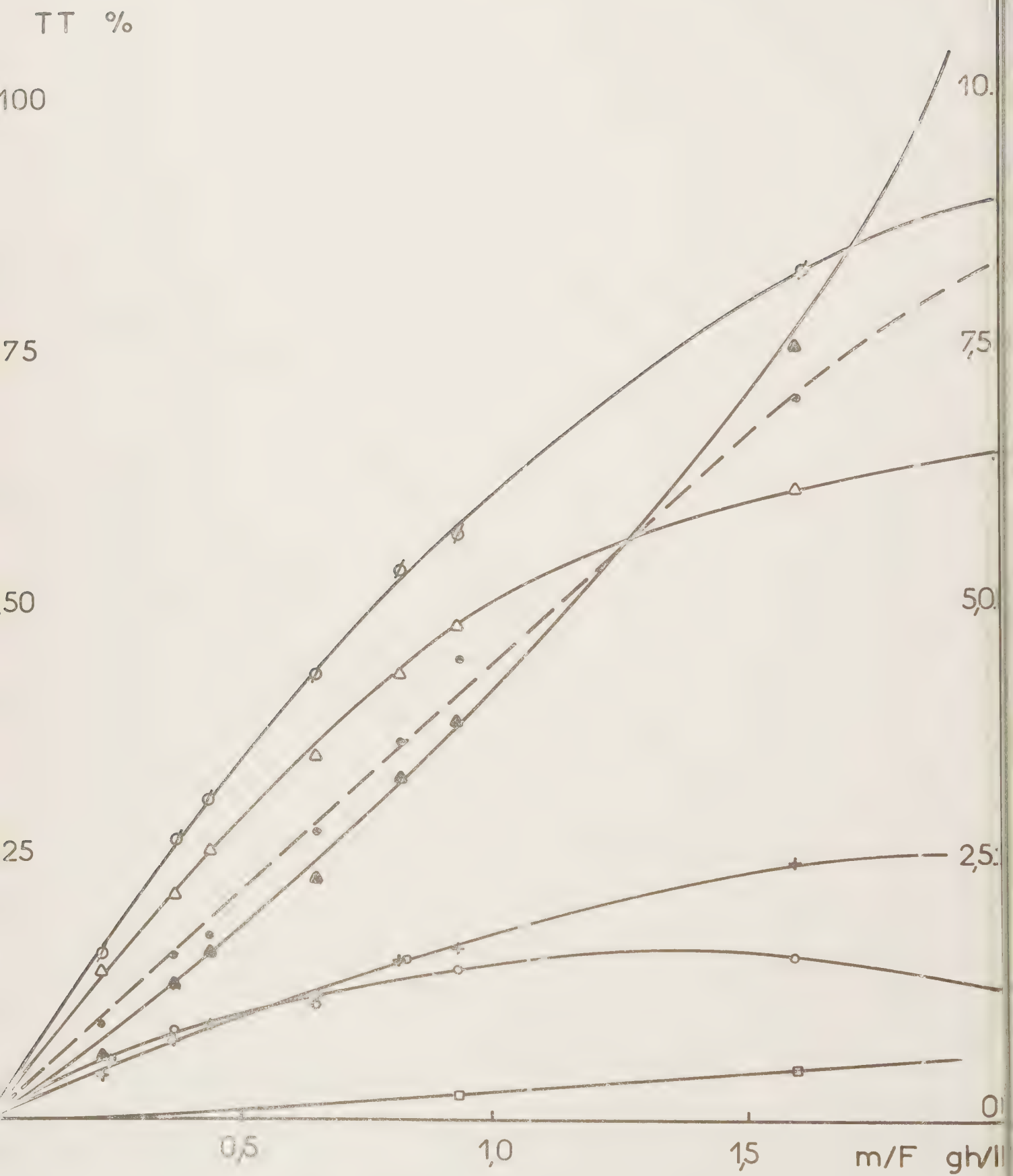


Fig. 19 : Ammoxidation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C dans un réacteur B.  
Taux de transformation en fonction du temps de contact.

importante.

Nous avons déjà donné (§ IV - E) les sélectivités obtenues avec 0,100 g de catalyseur placé dans un réacteur modèle C :

|                                                |      |
|------------------------------------------------|------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$             | 95 % |
| $\text{CO} + \text{CO}_2$                      | 4,5  |
| $\text{CH}_3-\text{CHO}, \text{C}_2\text{H}_4$ | 0    |

#### V - A . 2 . Oxydation du propène à 400°C

Afin de savoir si le mécanisme de la réaction change avec la température, nous avons repris ces mêmes essais à 400°C avec une charge comprenant 0 670 g de catalyseur dilué dans 20 g de quartz. A cette température, la réaction est beaucoup plus "propre" qu'à 453°C, les deux seuls produits étant l'acroléine et le dioxyde de carbone :

|                                                           |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$                        | 95,5 % |
| $\text{CO}_2$                                             | 4,4    |
| $\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{CH}_3-\text{CHO}$ | 0      |

#### V - A . 3 . Ammonoxydation du propène à 453°C

Le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3-\text{Air} = 1-1,2-10$  a été envoyé avec un débit compris entre 36 et 3 l/h sur une charge de 8 g de catalyseur et 50 g de quartz ; l'élévation de température dans la gaine centrale du réacteur a atteint 8°C

L'activité initiale déterminée à partir de la courbe  $\text{TT} = f(m/F)$  -figure 19- est de 3,5 mmole/gh. Les courbes  $\text{TT} = f(\text{TTG})$  -figure 20- donnent les sélectivités extrapolées à taux de conversion nul :

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  | 82,5 % |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ | 6      |

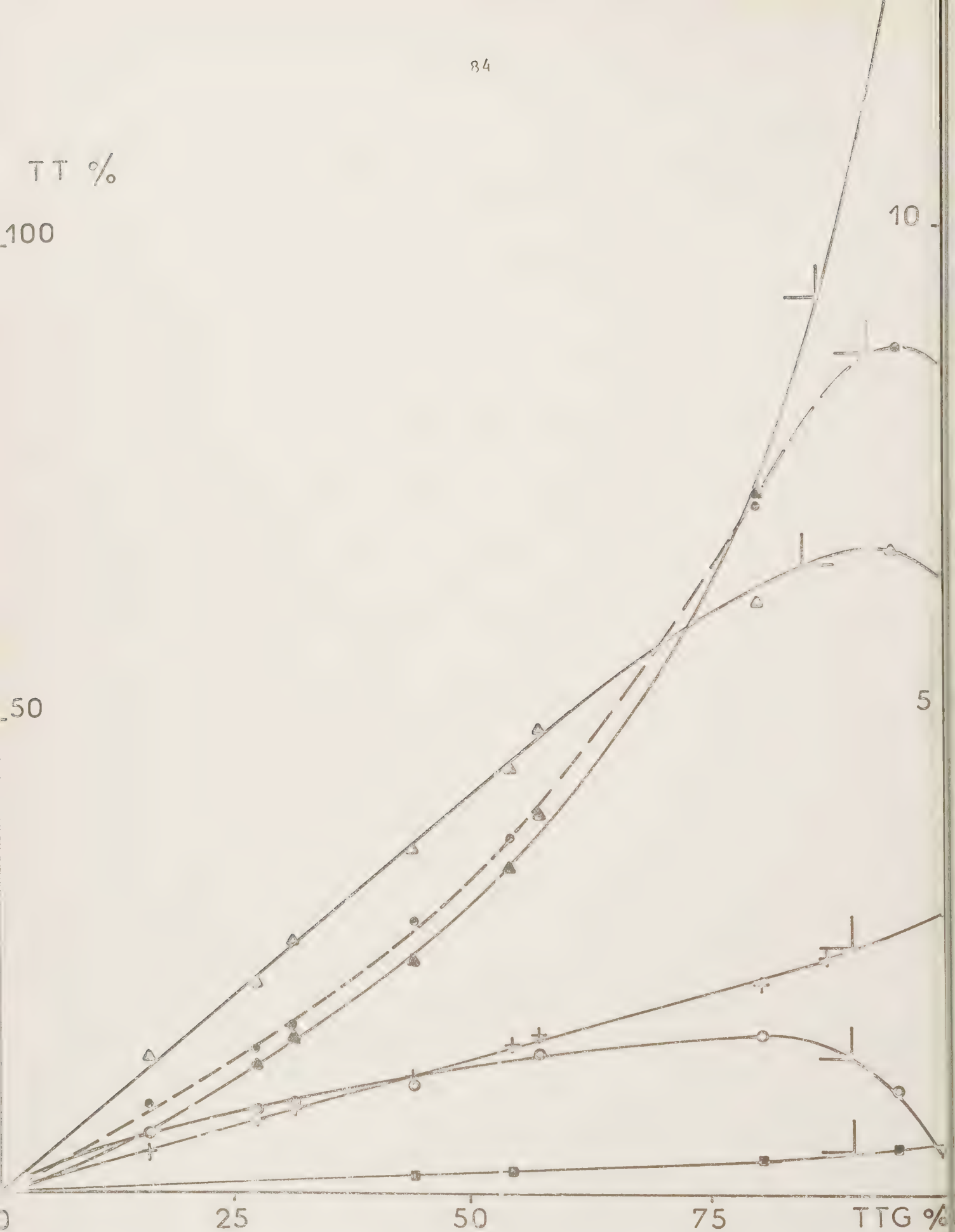


Fig. 20 : Ammoxidation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C dans un réacteur B.  
Taux de transformation en fonction du taux de transformation globale

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| $\text{CH}_3\text{-CN}$   | 2,8 % |
| $\text{CO} + \text{CO}_2$ | 4,0   |
| $\text{HCN}$              | 5,1   |
| $\text{C}_2\text{H}_4$    | 0,4   |

et les maxima en acrylonitrile  $\text{TT} = 65,5 \%$  pour  $\text{TTG} = 91,5 \%$  (rendement 71,5 %), en acroléine  $\text{TT} = 1,7 \%$  pour  $\text{TTG} = 72 \%$  et en acide cyanhydrique  $\text{TT} = 8,8 \%$  pour  $\text{TTG} = 94 \%$ .

L'obtention de valeurs initiales correctes a été discutée en IV - E.

Rappelons les résultats obtenus avec un réacteur modèle C :

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$  | 86 % |
| $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$ | 9    |
| $\text{CH}_3\text{-CN}$     | 1,8  |
| $\text{CO} + \text{CO}_2$   | 3,0  |
| $\text{HCN}$                | 0,5  |
| $\text{C}_2\text{H}_4$      | 0    |

#### V - A . 4 . Ammonoxydation du propène à 400°C

Le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_3\text{-Air} = 1\text{-}1,4\text{-}10$  a été envoyé avec un débit variable sur 0,670 g de catalyseur et 0,4 g de quartz à 400°C. Dans ces conditions, il n'y a à la sortie du réacteur ni CO, ni HCN, ni  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Les sélectivités que l'on calcule à partir des courbes  $\text{TT} = f(\text{TTG})$  :

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$                    | 92 |
| $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$                   | 3  |
| $\text{CH}_3\text{-CN}$                       | 3  |
| $\text{CO}_2$                                 | 22 |
| $\text{CO}, \text{HCN}, \text{C}_2\text{H}_4$ | 0  |

V - A . 5 . Discussion

Les résultats concernant l'évolution des différents produits en fonction du temps de contact conduisent à l'élaboration d'un mécanisme formel.

- En oxydation, la part a été faite des réactions de formation de produits tels que l'acétaldéhyde, l'éthylène ; l'absence de ces produits aux très faibles taux de transformation conduit au schéma triangulaire simplifié :

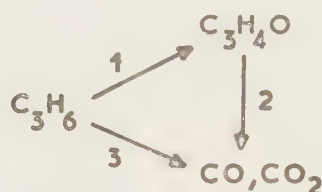


schéma A

dans lequel acroléine et oxydes de carbone se forment par deux voies parallèles.

En admettant pour chacune des réactions le pseudo-premier ordre cinétique :

$$\frac{d \text{ TTG}}{dt} = (k_1 + k_3) (1 - \text{TTG})$$

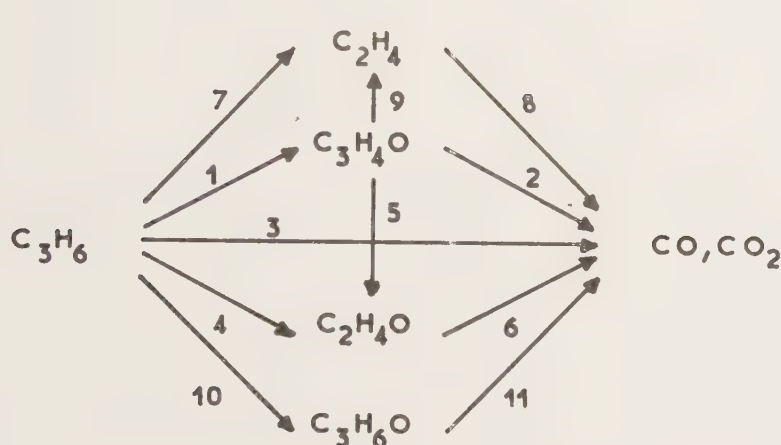
$$\frac{d \text{ TT}_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}}}{dt} = k_1 (1 - \text{TTG}) - k_2 \text{ TT}_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}}$$

$$\frac{d \text{ TT}_{\text{CO}, \text{CO}_2}}{dt} = k_3 (1 - \text{TTG}) + k_2 \text{ TT}_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}}$$

L'élimination du temps  $t$  de ces équations, l'utilisation des sélectivités initiales et du maximum de l'acroléine définis précédemment, conduisent au jeu de valeurs relatives des constantes de vitesse à  $453^\circ\text{C}$  :

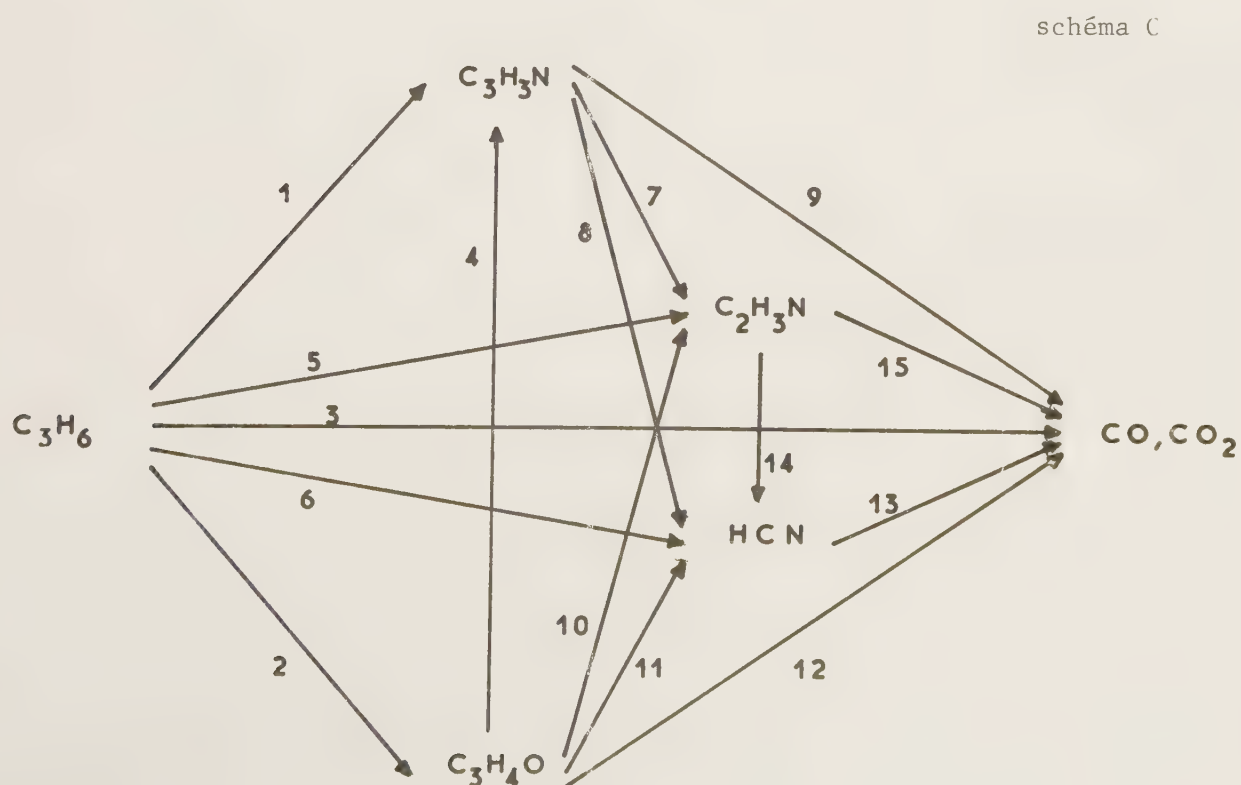
|       |     |
|-------|-----|
| $k_1$ | 100 |
| $k_2$ | 97  |
| $k_3$ | 4,2 |

Le schéma A peut être compliqué pour tenir compte des produits qui apparaissent à taux de conversion plus élevé :



Cependant, la nature homogène de certaines réactions, en particulier 10,7,9, 2,5, diminue l'intérêt d'un calcul complet de valeurs relatives des constantes.

- En ammonoxydation, le schéma simplifié doit faire apparaître l'acétonitrile et l'acide cyanhydrique comme produits de dégradation :



Les sélectivités initiales donnent rapidement les valeurs relatives à 453°C :

|       |      |
|-------|------|
| $k_1$ | 100  |
| $k_2$ | 11,5 |
| $k_3$ | 3,0  |
| $k_5$ | 1,4  |
| $k_6$ | 0,1  |

Le calcul devient ensuite beaucoup plus compliqué. Rappelons que l'hypothèse de base de ce calcul est le pseudo-premier ordre cinétique pour toutes les réactions présentes dans le schéma C ; nous verrons, (§ V - C), que ce premier ordre n'est valable pour aucune. Par conséquent, un calcul complet est inutile.

Il apparaît cependant dans le schéma D très simplifié, un point intéressant :

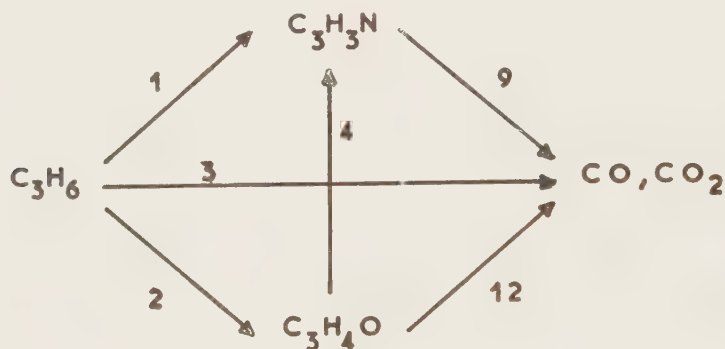


Schéma D

L'application de l'hypothèse critiquée ci-dessus conduit au jeu de valeurs relatives :

|          |      |
|----------|------|
| $k_1$    | 100  |
| $k_2$    | 11,5 |
| $k_3$    | 3    |
| $k_4$    | 850  |
| $k_9$    | 29   |
| $k_{12}$ | 0    |

La voie principale de formation de l'acrylonitrile ne passe pas par l'acroléine.

La réaction 4 ne forme pas plus de 11,5 % du nitrile.

Cette conclusion est en accord avec celle de CALLAHAN et Coll. (41) d'une part, et GERMAIN et Coll. (31) d'autre part, concernant l'ammoxydation du propène sur Bi-Mo-O.

Il faut remarquer d'autre part, que les deux réactions, oxydation et ammoxydation ont la même vitesse globale, et qu'elles présentent la même sélectivité allylique (acroléine en oxydation, acrylonitrile + acroléine en ammoxydation): 95 %.

Les mécanismes de ces deux réactions doivent donc comporter la même étape lente et la même étape sélective.

## V - B . INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

### V - B . 1 . En oxydation

Le mélange  $C_3H_6$ -Air = 1-10 a été envoyé avec un débit constant égal à 9,9 l/h sur une charge comprenant 1 g de catalyseur Sb-Sn-Fe et 20 g de quartz à une température variable entre 350°C et 480°C. Dans ces conditions, le TTG reste inférieur à 5 % ; vue l'allure linéaire des courbes  $TT = f(m/F)$  aux faibles taux de conversion, les vitesses ainsi déterminées sont peu différentes des vitesses initiales. La construction des diagrammes d'ARRHENIUS  $\log(\text{vitesse}) = f(1/T)$  conduit aux énergies d'activation (figure 21 ; voir les constantes p.103 tableau 11)

|                        |      |           |           |
|------------------------|------|-----------|-----------|
| $CH_2=CH-CHO$          | 20,4 | $\pm 4,5$ | kcal/mole |
| $CO_2$                 | 20,6 | $\pm 4,5$ | -         |
| $CH_3-CHO$             | 46   | $\pm 10$  | -         |
| Disparition du propène | 20,5 | $\pm 4,5$ | -         |

Les sélectivités initiales en acroléine et en  $CO_2$  varient très peu lorsque la température augmente (figure 22).

$\log V + Cte.$

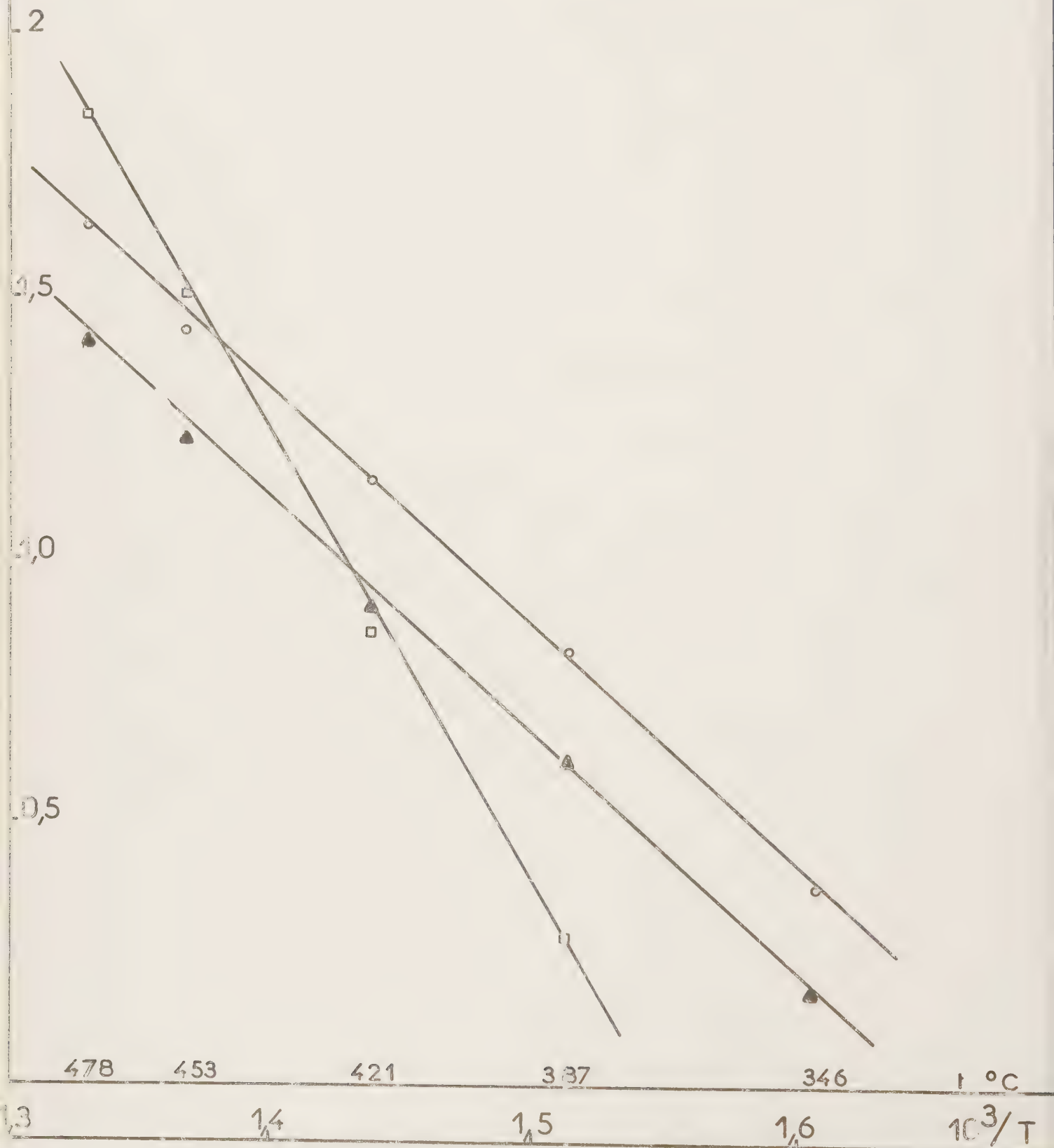


Fig. 21 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe.

Détermination des énergies d'activation.

Sel. %

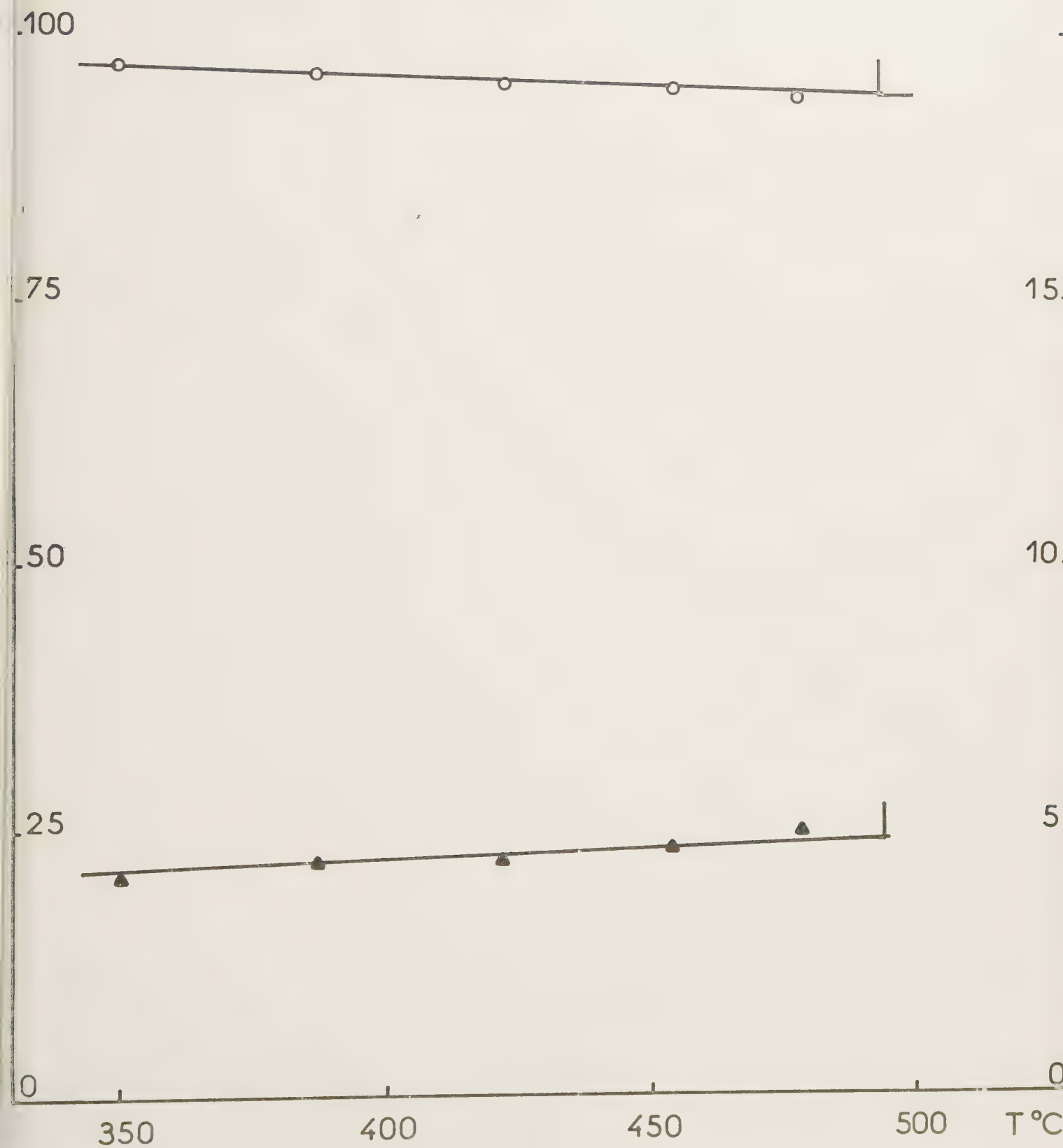


Fig. 22 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe.  
Sélectivités en fonction de la température.

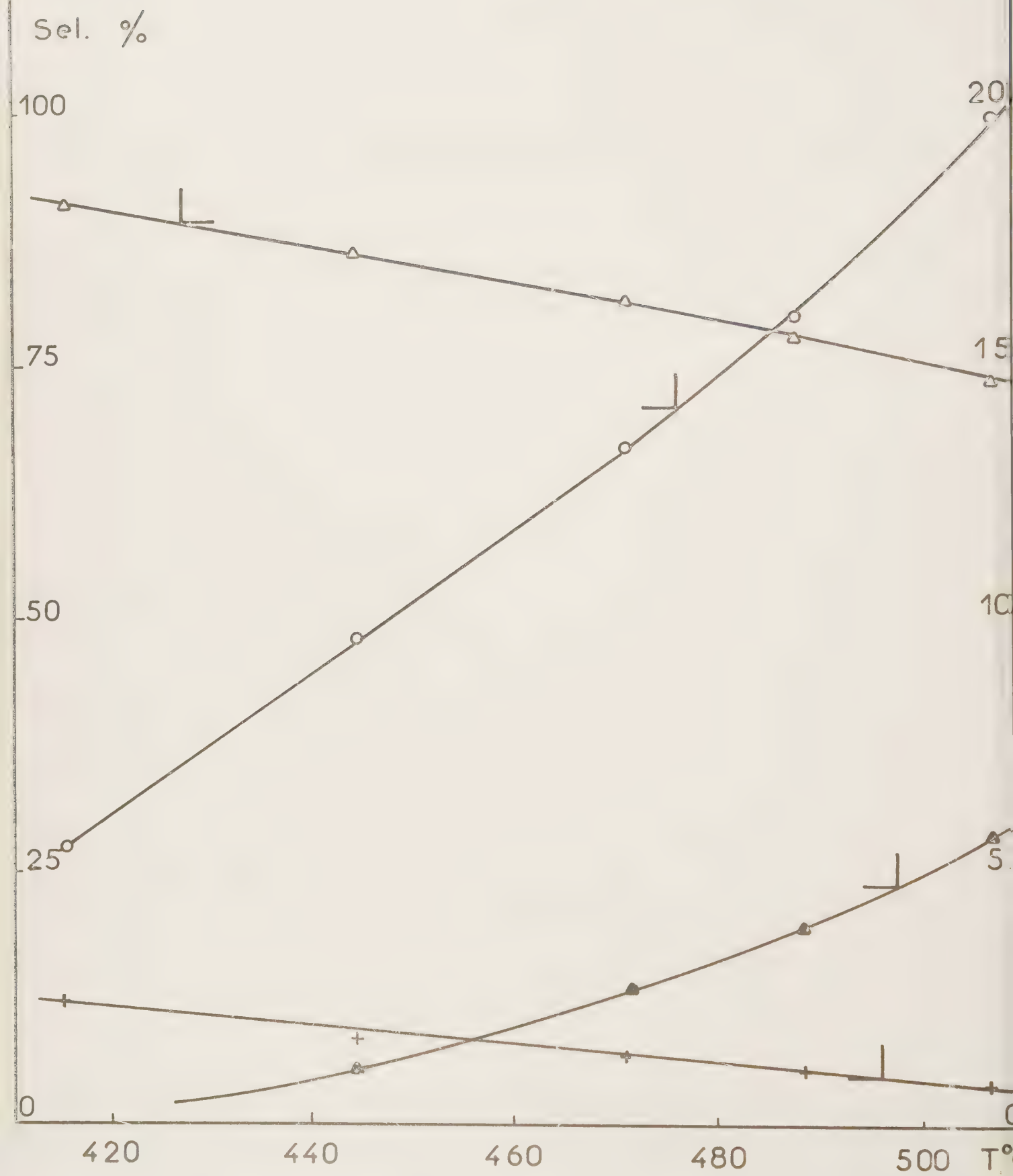


Fig. 23 : Ammoxydation du propène sur Sb-Sn-Fe.

Sélectivités initiales en fonction de la température.

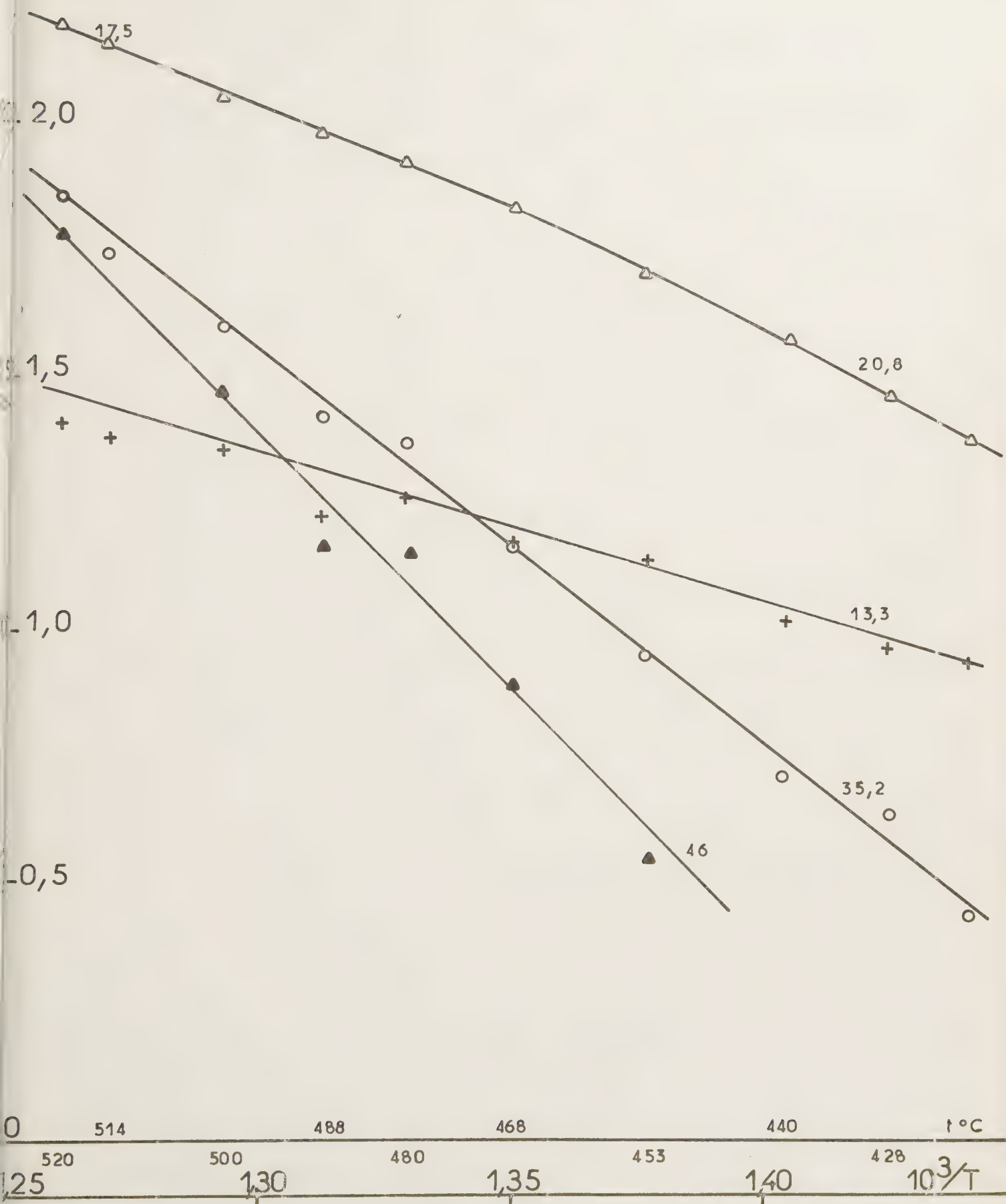


Fig. 24 : Ammoxidation du propène sur Sb-Sn-Fe.

Détermination des énergies d'activation.

### V - B . 2 . En ammoxydation

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

charge : 0,100 g Sb-Sn-Fe + 0,4 g de quartz

réacteur modèle C

mélange  $C_3H_6-NH_3-Air = 1-1,4-10$

débit compris entre 18 et 22 l/h

température : dans l'ordre 520-500-480-453-428-402-420-440  
468-488-514°C

à chaque température, l'état d'équilibre a été attendu et les vitesses et sélectivités initiales déterminées.

La sélectivité initiale en acrylonitrile passe de 90 à 72 % lorsque la température augmente de 420 à 510°C -figure 23-, celle de l'acroléine de 6 à 20 %, celle de l'acétonitrile de 2,3 à 0,7 %, celle des oxydes de carbone de 0,5 à 6 %.

Les courbes  $\log V = f(1/T)$  -figure 24- donnent les énergies d'activation :

|                        |             |           |           |
|------------------------|-------------|-----------|-----------|
| $CH_2=CH-CHO$          | 35,2        | $\pm 7,8$ | kcal/mole |
| $CH_2=CH-CN$           | 20,8 à 17,5 | $\pm 4,5$ | -         |
| $CH_3-CN$              | 13,3        | $\pm 2,9$ | -         |
| $CO_2$ (*)             | 46          | $\pm 10$  | -         |
| Disparition du propène | 21          | $\pm 4,6$ | -         |

(\*) peu précis car TTG trop faible

### V - B . 3 . Discussion

Nous n'avons aucune donnée dans la littérature sur le catalyseur Sb-Sn-Fe. Cependant, il est possible d'extraire des résultats de trois groupes de chercheurs (22, 23, 24) quelques renseignements pour le catalyseur Sb-Sn-O dans lequel Sb-Sn = 4-1.

Le tableau 10 compare les conditions expérimentales et les énergies d'activation de ces trois groupes et les nôtres.

Malgré les différences de composition du mélange réactionnel, l'accord sur l'énergie d'activation globale de la réaction est bon avec (22) et (23).

Tableau 10

Comparaison de nos résultats avec ceux de la bibliographie

| conditions    | réf. (22)   | réf. (23)   | réf. (24)   | nos résultats |
|---------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| $C_3H_6$ torr | 84          | 76          | 91          | 69            |
| $O_2$ "       | 84          | 76          | 76          | 138           |
| $N_2$ "       | 592         | 618         | (*)         | 553           |
| température   | 410 - 470°C | 400 - 490°C | 360 - 390°C | 400 - 520°C   |
| $E_{global}$  | 19,3        | 19,5        | 13,1        | 21            |
| $E_{CO_2}$    | 9,7         | 20,5        |             | 46            |

\*  $H_2O = 320$  torr et  $A = 270$  torr

En ammoxydation, nos résultats mettent en évidence une variation de  $\bar{I}$  en fonction de la température pour le produit principal (acrylonitrile). Nous avons déjà signalé que l'équilibre, long à atteindre à chacun des paliers de température, peut s'expliquer par une modification du solide catalytique. Le bon alignement des points expérimentaux, notamment l'acrylonitrile, à la descente et à la montée de température, prouve que cette modification est réversible.

La courbure de  $\log V_{C_3H_3N} = f(1/t)$  peut être expliquée de plusieurs façons : intervention aux plus hautes températures de la diffusion, modification de l'équilibre d'adsorption des produits ou même de l'état du catalyseur.

La valeur élevée pour l'énergie d'activation de la réaction de formation de l'acroléine en ammoxydation (35,2 au lieu de 20,4 kcal/mole) démontre, une fois encore, le caractère homogène de cette réaction.

#### V - C . INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES DES REACTIFS

Nous avons défini une composition standard du mélange réactionnel :

$$\begin{aligned} P_s(C_3H_6) &= 63 \text{ torr} \\ P_s(O_2) &= 152 \text{ torr} \\ P_s(NH_3) &= 0 \text{ (oxydation) ou } 90 \text{ torr (ammoxydation)} \\ &\text{complément à } 760 \text{ torr : azote.} \end{aligned}$$

correspondant en oxydation aux rapports :

$$C_3H_6 - O_2 - N_2 = 1 - 2,2 - 80$$

et en ammoxydation, à :

$$C_3H_6 - O_2 - NH_3 - N_2 = 1 - 2,2 - 1,3 - 66$$

L'influence de chaque réactif a été étudiée en faisant varier sa pression partielle et en maintenant celle des autres aux valeurs standards au moyen d'une dilution plus ou moins importante par l'azote.

Dans un premier temps, le débit global a été maintenu constant (9,9 l/h), et le temps de contact suffisamment faible pour que les vitesses de formation des différents produits soient voisines des vitesses initiales. Entre deux compositions différentes du mélange réactionnel, le solide a été réoxydé par un balayage

à l'air. La stabilité du catalyseur a été vérifiée par un retour fréquent aux conditions standards. La variation d'activité spécifique standard d'une série d'essais à l'autre (détermination de l'ordre partiel par rapport à un réactif), a été inférieure à 10 %, variation faible si l'on tient compte des conditions rigoureuses de travail du catalyseur. Nous avons limité les variations des réactifs de 0 à 250 torr dans le but de ne pas altérer de façon irréversible le solide et pour des raisons de sécurité.

Les courbes  $TT = f(\text{pression partielle})$  ont été tracées et les ordres ont été déterminés en portant le logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la pression partielle (tableau 12).

Les essais ont été faits à  $453^{\circ}\text{C}$  avec une charge comprenant 1,0 g de Sb-Sn-Fe dilué dans 20 g de quartz placée dans un réacteur modèle B (hauteur 55 mm).

#### V - C. 1 . Oxydation du propène

a - Influence de  $P(\text{O}_2)$  . L'augmentation de la pression partielle d'oxygène (figure 25) conduit à un accroissement de la quantité d'acroléine et de dioxyde de carbone formés, mais elle n'a aucune influence sur l'acétaldéhyde. Les ordres des réactions de formation des différents produits sont constants dans le domaine étudié (figure 26 : les nombres à côté des courbes représentent l'ordre). Les constantes inscrites en ordonnées sont rassemblées dans le tableau 11, page 103

b - Influence de  $P(\text{C}_3\text{H}_6)$  . Une augmentation de la pression partielle de propène de 5 à 220 torr diminue fortement le taux de conversion en acroléine et en  $\text{CO}_2$  (figure 27), mais la vitesse de formation de ces produits augmente (figure 28).

Une deuxième série d'essais dans laquelle la pression partielle d'oxygène a été maintenue à 75,5 torr au lieu de 151 a conduit à des résultats peu différents, sauf toutefois pour l'acétaldéhyde : l'ordre 2 -au lieu de 1,4- indique nettement un processus homogène.

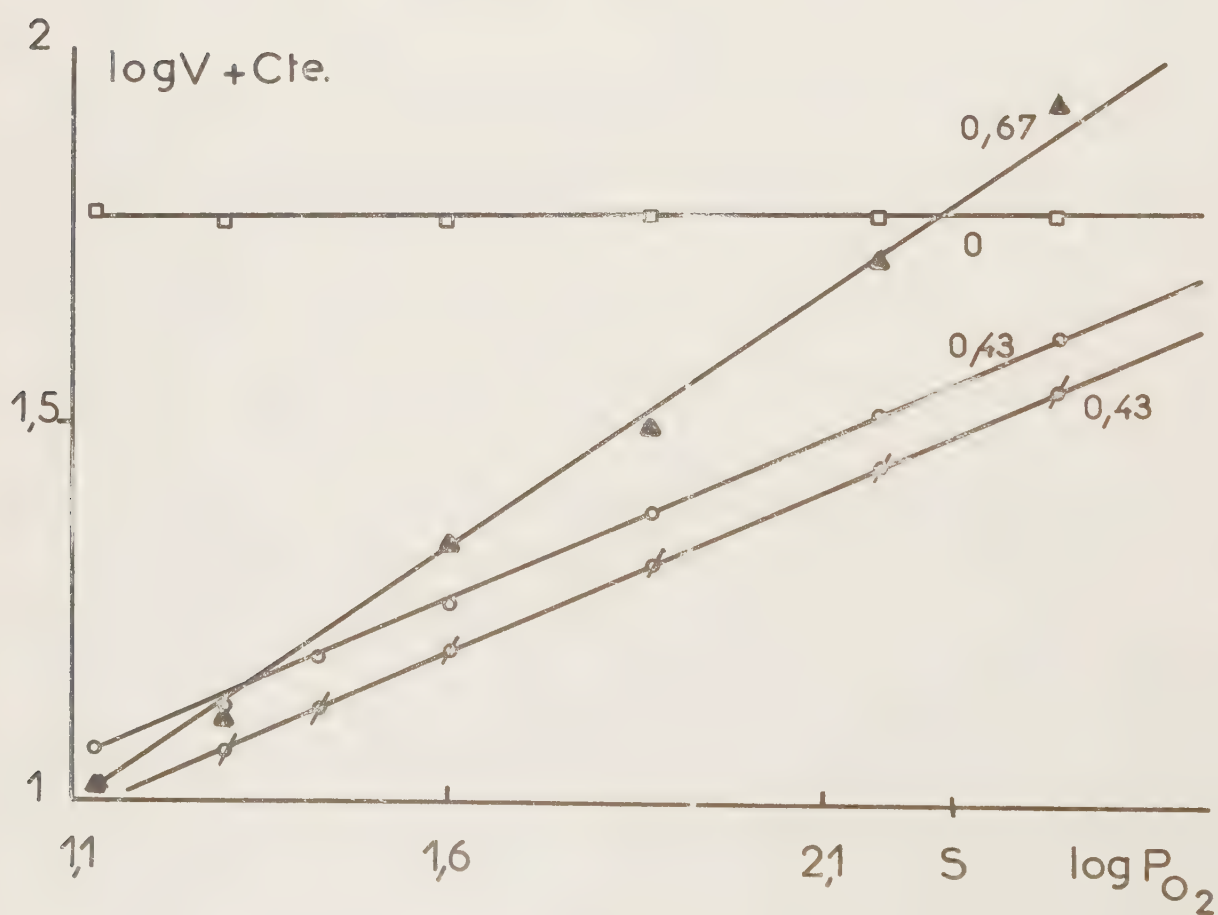
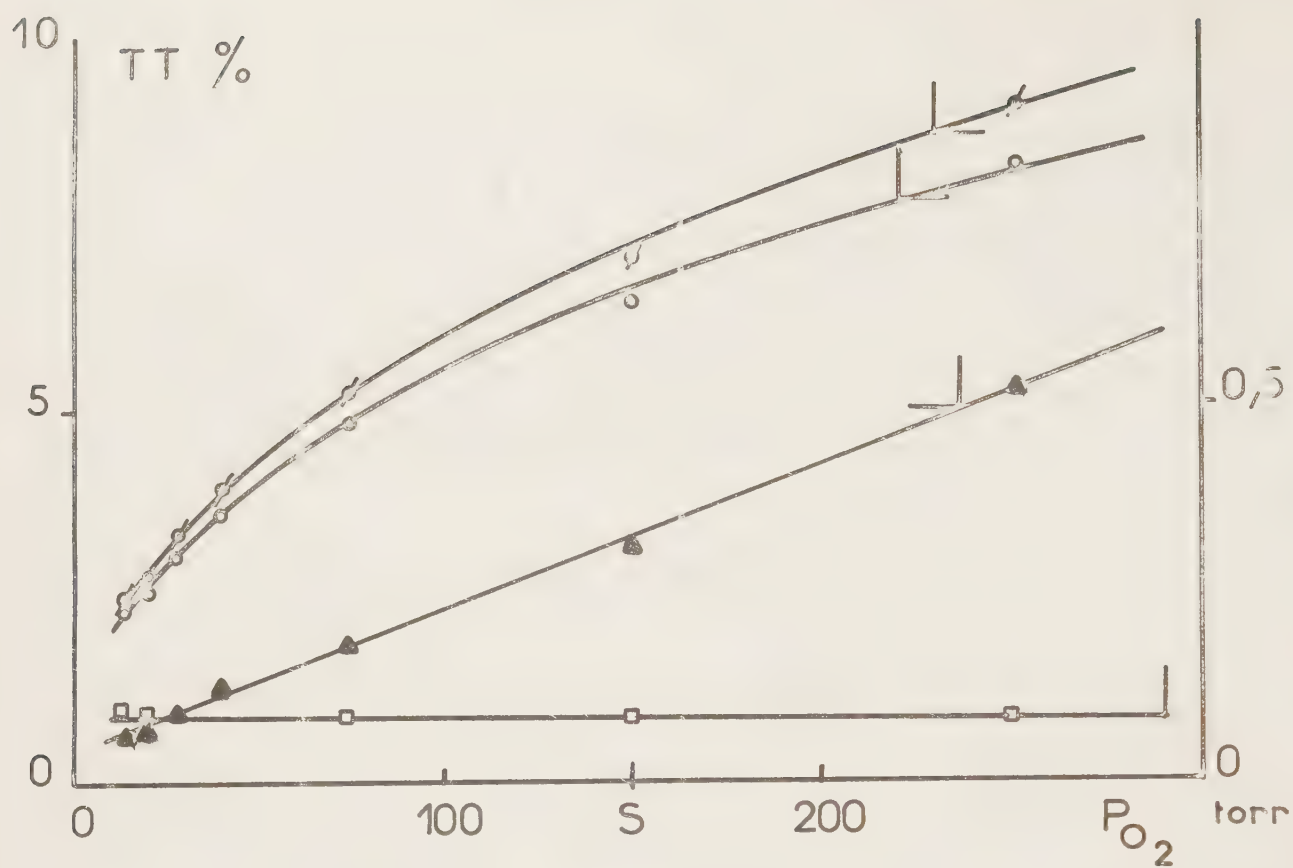


Fig. 25 et 26 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C.  
Influence de  $P(O_2)$ .

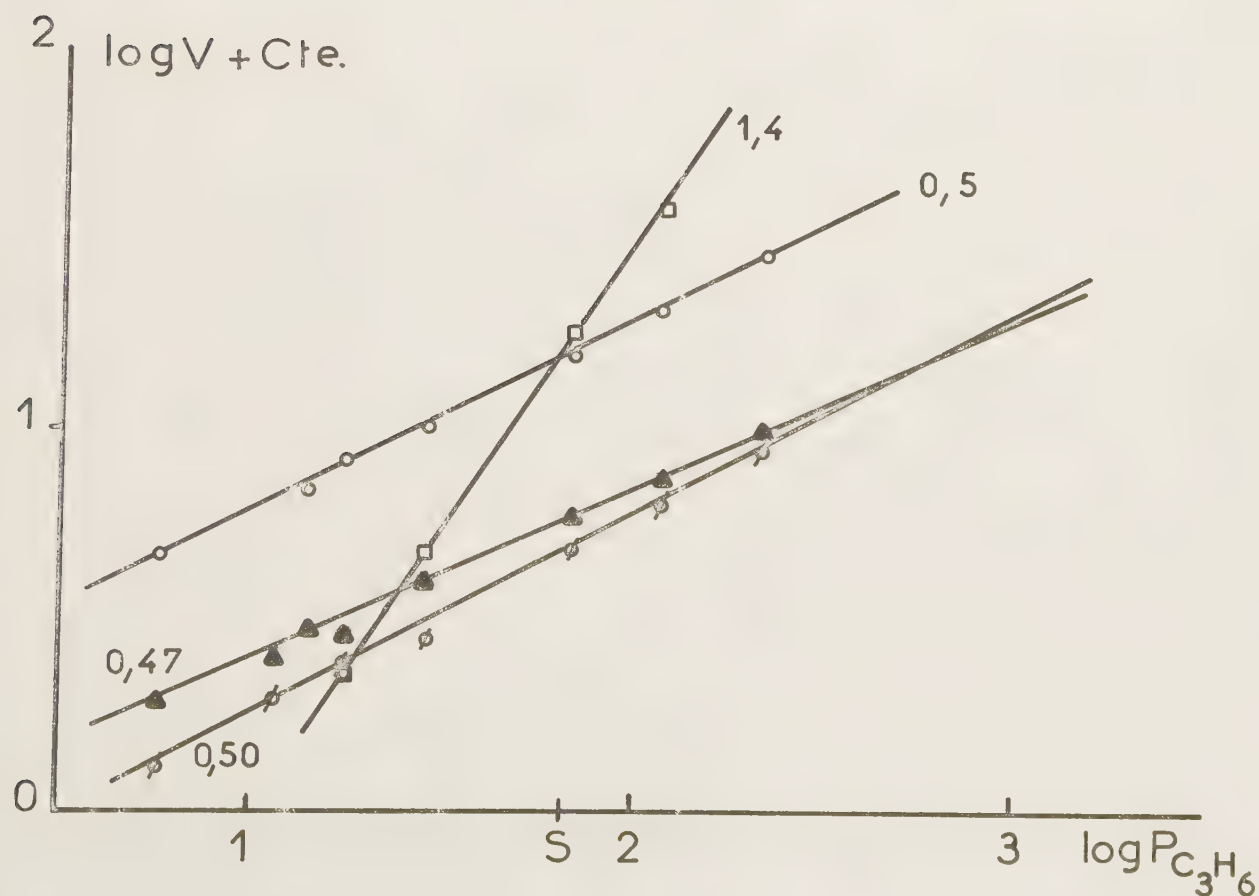
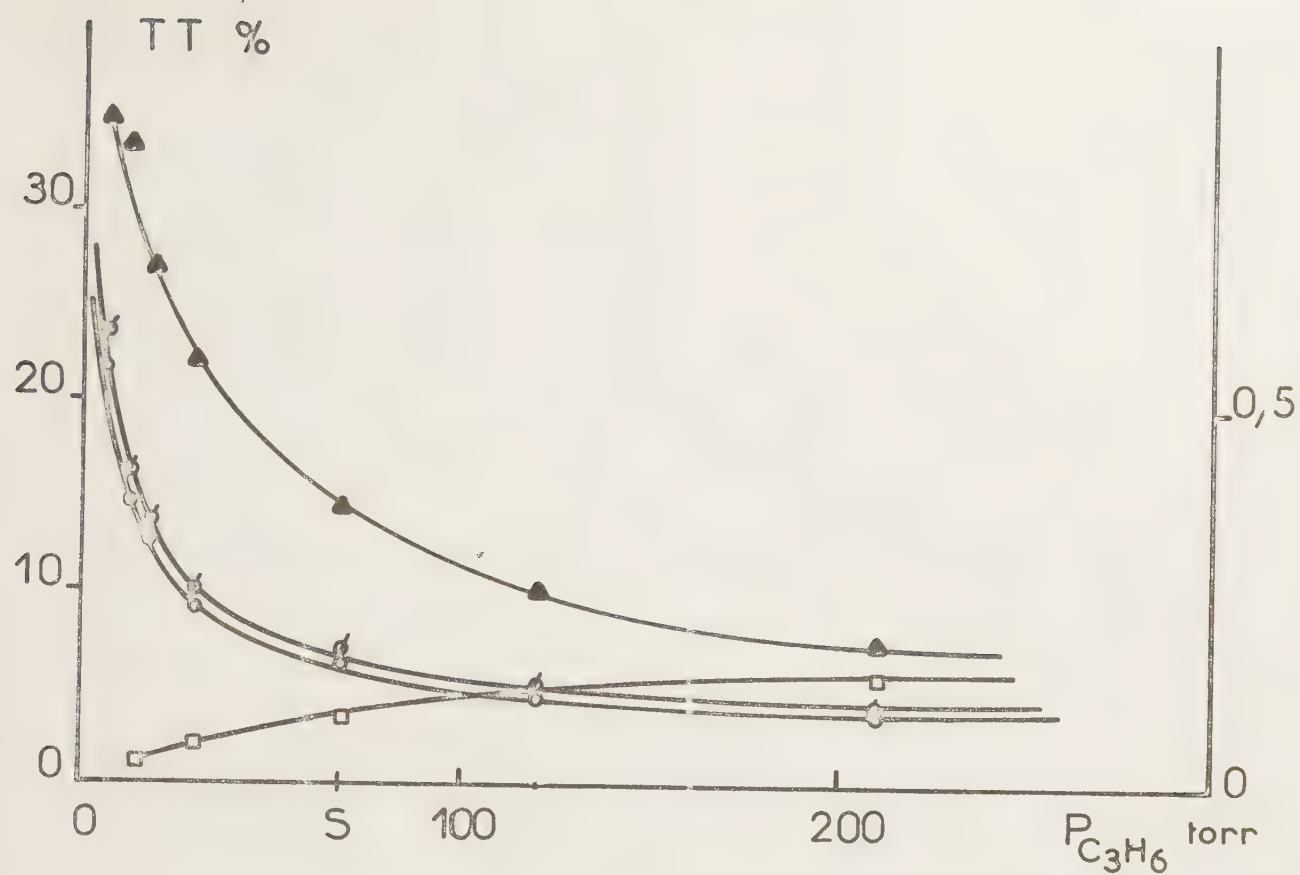


Fig. 27 et 28 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C.  
Influence de  $P(C_3H_6)$ .

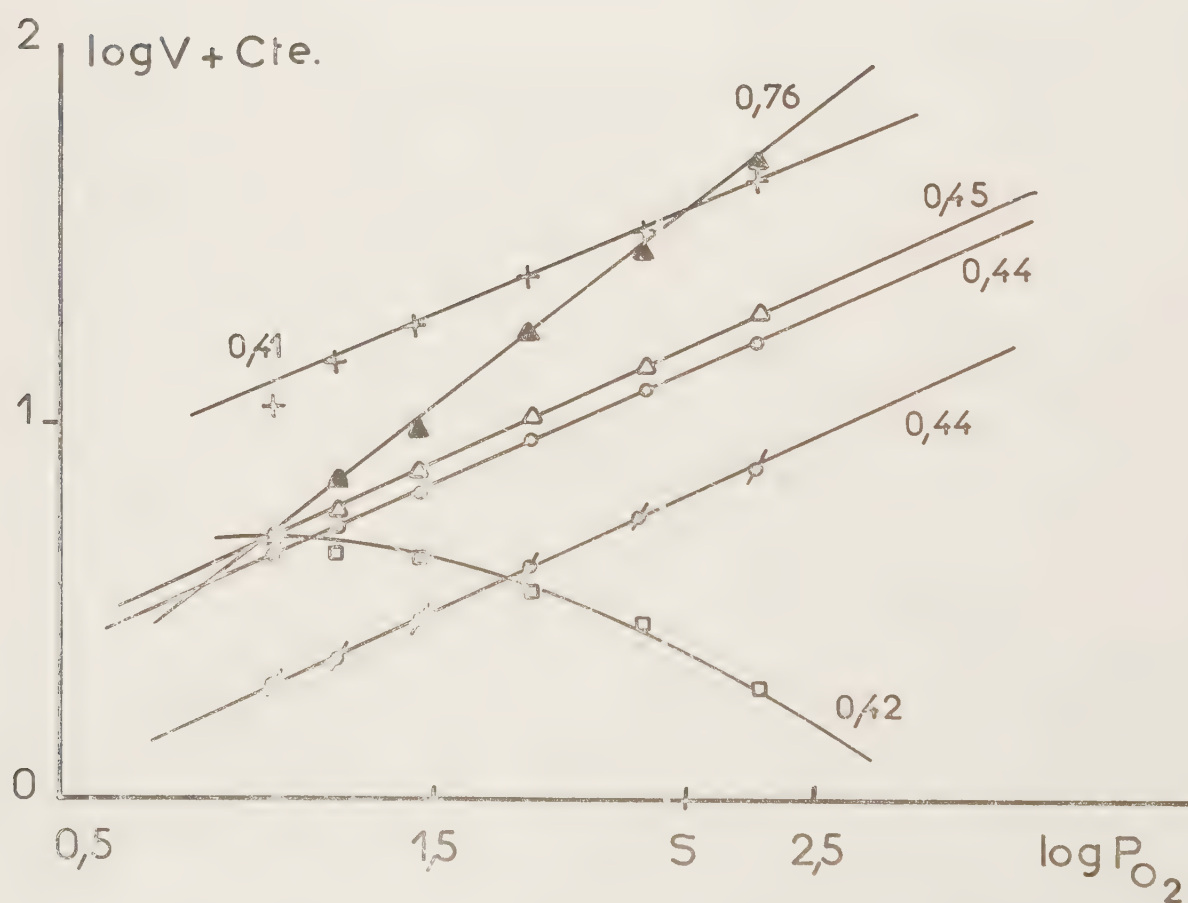
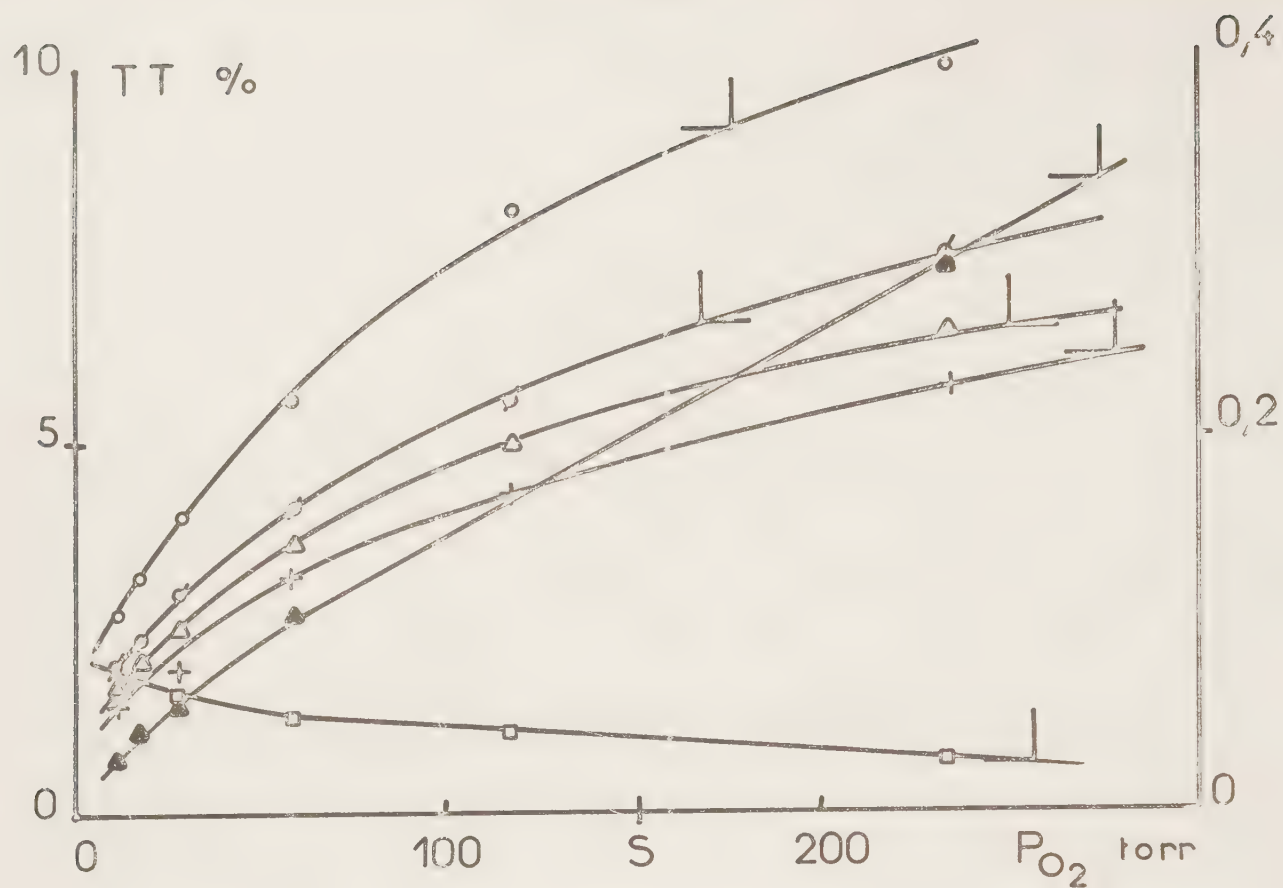


Fig. 29 et 30 : Ammoxidation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C.  
Influence de  $P(O_2)$ .

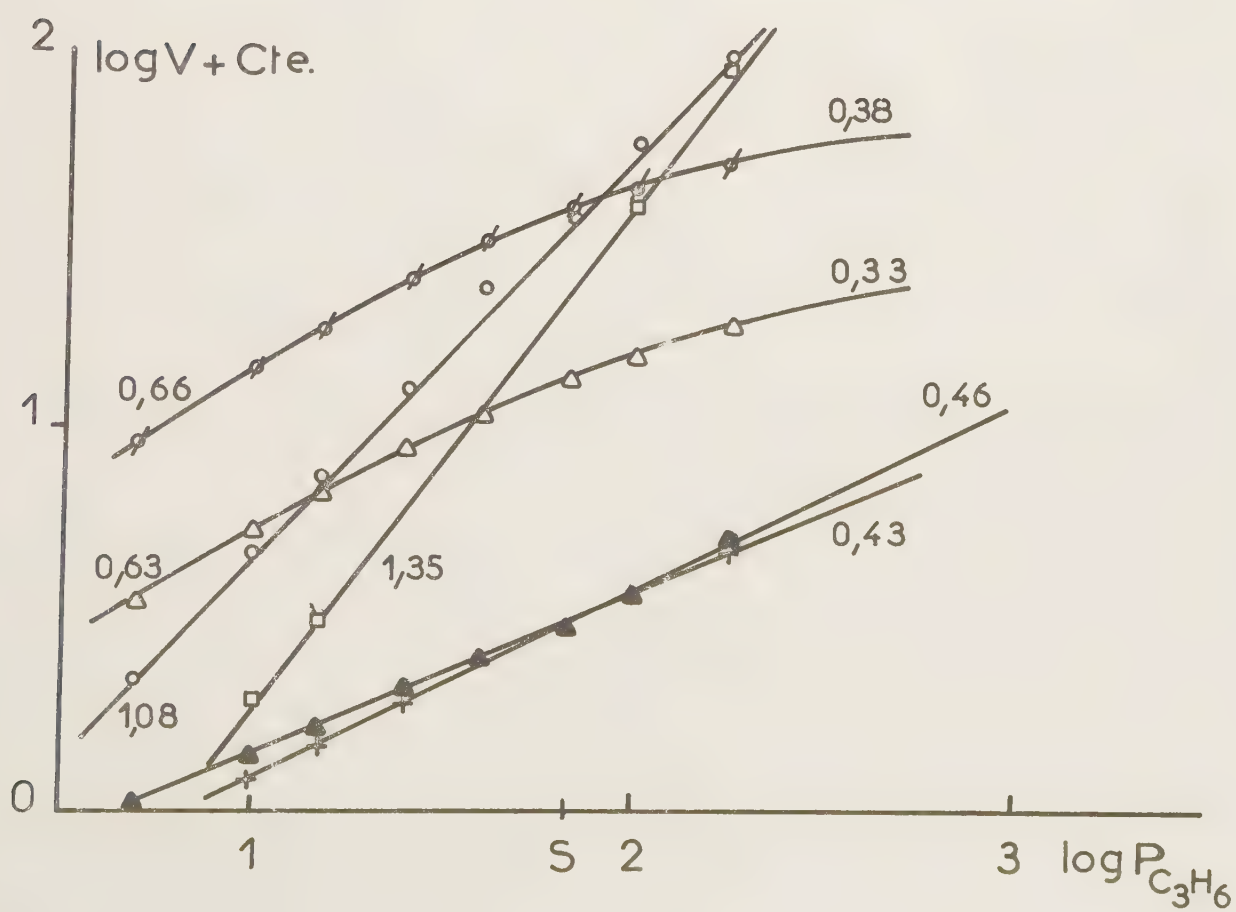
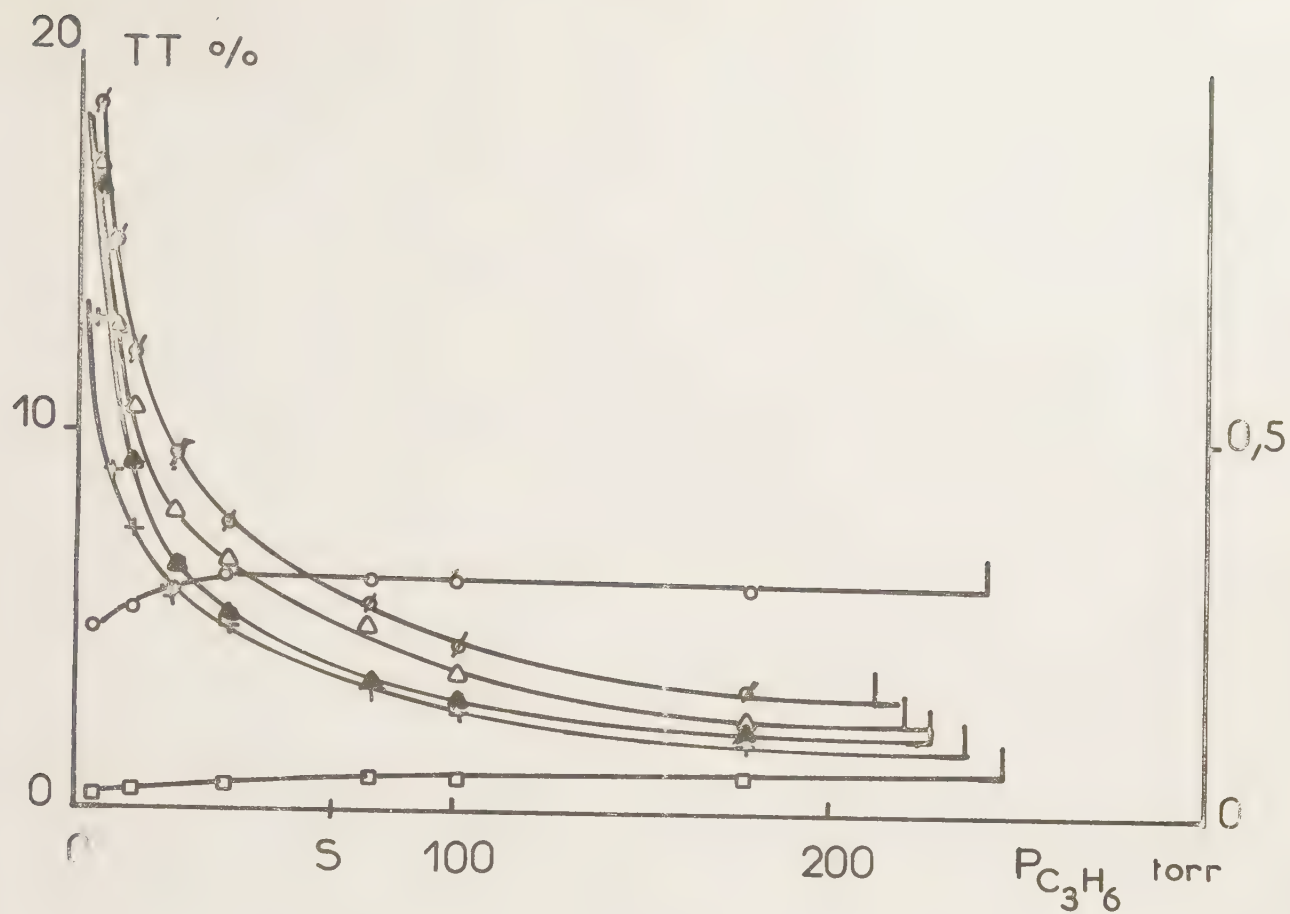


Fig. 31 et 32 : Ammoxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C.  
Influence de  $P(C_3H_6)$ .

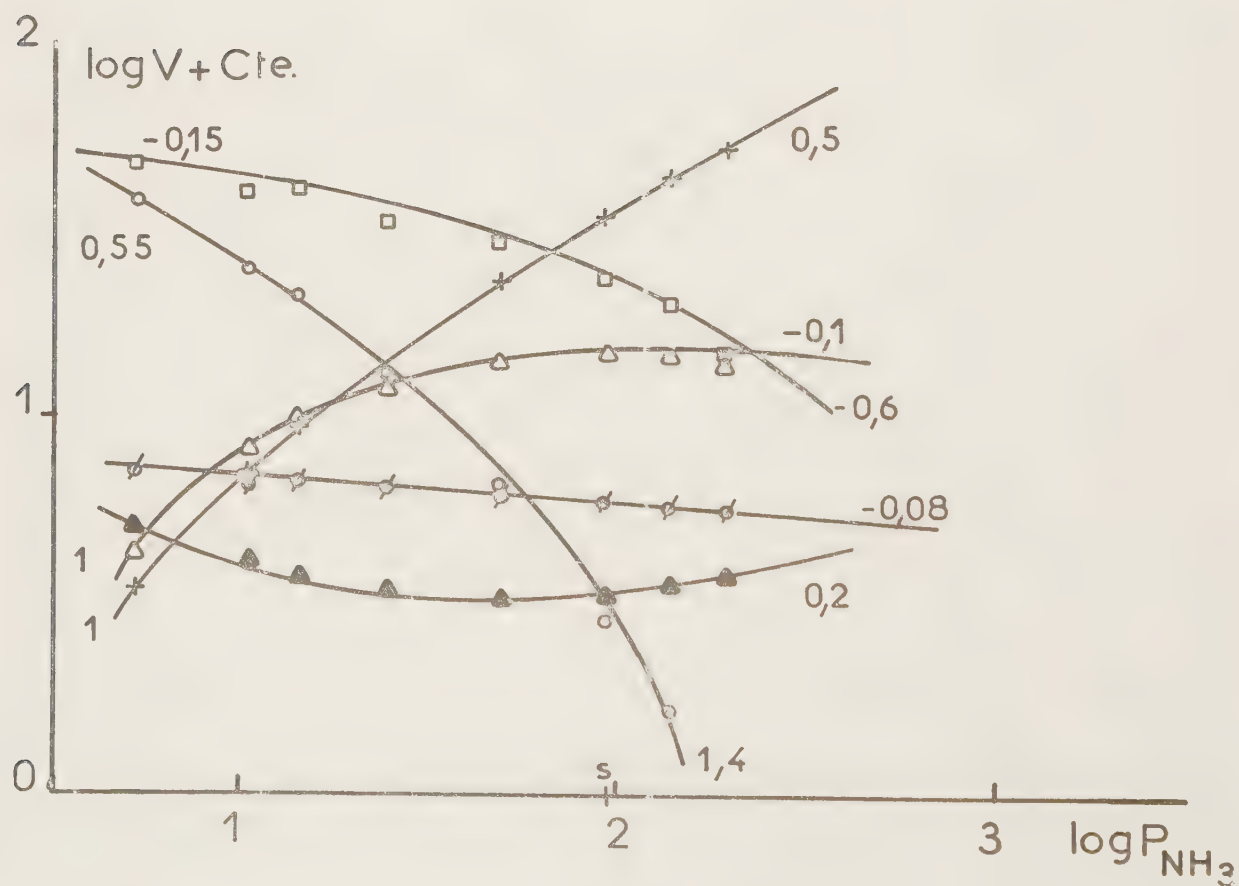
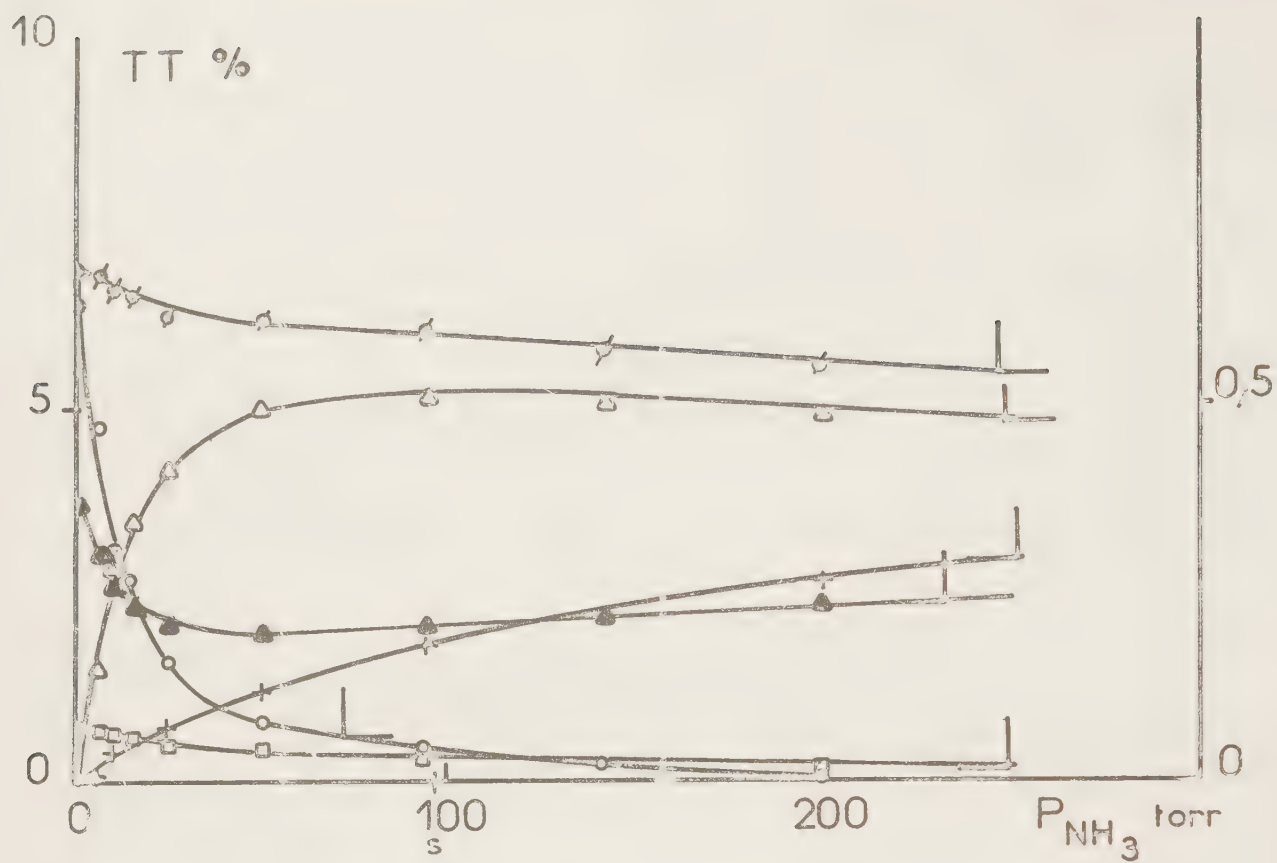


Fig. 33 et 34 : Ammoxxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C.  
Influence de  $P(NH_3)$ .

Tableau II

Valeur des constantes pour les figures 21, 24, 26, 28, 30, 32, 34

v en millimoles /gh

| Courbes                                                   | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ | $\text{CH}_3-\text{CN}$ | $\text{CH}_3-\text{CHO}$ | $\text{CO} + \text{CO}_2$ | globale |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|---------|
| 21<br>$\log v + \text{Cte} = f(1/T)$                      |                                   | 1,393                              |                         |                          | 1,917                     |         |
| 24<br>$\log v + \text{Cte} = f(1/T)$                      | 1,477                             | 1,710                              | 2,448                   |                          | 1,710                     |         |
| 26<br>$\log v + \text{Cte} = f(P_{\text{O}_2})$           |                                   | 1,091                              |                         | 4,070                    | 3,134                     | 0,98    |
| 28<br>$\log v + \text{Cte} = f(P_{\text{C}_3\text{H}_6})$ |                                   | 0,791                              |                         | 3,570                    | 2,134                     | 0,223   |
| 30<br>$\log v + \text{Cte} = f(P_{\text{O}_2})$           | 0,800                             | 1,914                              | 2,310                   | 1,874                    | 2,075                     | 0,239   |
| 32<br>$\log v + \text{Cte} = f(P_{\text{C}_3\text{H}_6})$ | 0,848                             | 2,500                              | 1,340                   | 2,870                    | 1,020                     | 1,230   |
| 34<br>$\log v + \text{Cte} = f(P_{\text{NH}_3})$          | 0,740                             | 0,330                              | 2,310                   | 2,840                    | 1,020                     | 0,390   |

## V - C . 2 . Ammonoxydation du propène

a - Influence de  $P(O_2)$  . Comme pour l'oxydation, l'introduction d'une quantité croissante d'oxygène, de 10 à 235 torr , augmente la vitesse de formation de tous les produits sauf de l'acétaldéhyde (figures 29 et 30).

b - Influence de  $P(C_3H_6)$  . Si les courbes  $TT = f(P_{C_3H_6})$  présente la même allure qu'en oxydation (figure 31), par contre, l'ordre est variable dans le domaine exploré pour l'acrylonitrile et pour la réaction globale (figure 32)

c - Influence de  $P(NH_3)$  . L'introduction progressive d'ammoniac au mélange standard d'oxydation conduit à une diminution brutale de l'acroléine et à une augmentation des produits azotés. L'acrylonitrile passe par un maximum très plat pour  $P(NH_3) = 70$  à  $90$  torr , puis diminue lentement lorsque  $P(NH_3)$  augmente (figure 33). Les ordres des réactions de formation des différents produits varient avec  $P(NH_3)$  ; seul l'ordre de la réaction globale, légèrement négatif, reste constant (figure 34).

## V - C . 3 . Discussion

La complexité de nos résultats rend délicate une interprétation des valeurs des ordres partiels rassemblés dans le tableau 12. Il est possible toutefois de dégager quelques remarques.

Sans tenir compte de l'acétaldéhyde qui se forme sans doute en phase homogène par un mécanisme radicalaire, l'oxygène semble intervenir de la même façon en oxydation et en ammonoxydation. L'ordre de la réaction de disparition du propène est le même dans ces deux réactions (0,43 et 0,44). Cette même valeur donne l'ordre par rapport à l'oxygène des réactions de formation de l'acroléine en oxydation, et de l'acrylonitrile, de l'acroléine, de l'acétonitrile en ammonoxydation ; dans le cas du  $CO_2$ , les ordres sont très voisins (0,67 et 0,76).

Le propène semble aussi jouer le même rôle dans les deux réactions. En

TABLEAU 12

Influence des pressions partielles des réactifs sur Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 (ordres)

| Sb-Sn-Fe                            | OXYDATION      |                               |                               | AMMOXYDATION   |                               |                 |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|
| ORDRES<br>par rapport à             | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | NH <sub>3</sub> |
| P(O <sub>2</sub> ) torr             | 13-264         | 151                           | 75,5                          | 10-235         | 151                           | 151             |
| P(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) " | 68             | 5-220                         | 17-68                         | 68             | 5-180                         | 68              |
| P(NH <sub>3</sub> ) "               | 0              | 0                             | 0                             | 90             | 90                            | 0-200           |
| Réaction globale                    | 0,43           | 0,50                          | 0,51                          | 0,44           | 0,66à0,38                     | -0,08           |
| CH <sub>2</sub> =CH-CHO             | 0,43           | 0,50                          | 0,51                          | 0,44           | 1,08                          | -0,55à-1,4      |
| CH <sub>2</sub> =CH-CN              | -              | -                             | -                             | 0,45           | 0,63à0,33                     | + à -0,1        |
| CH <sub>3</sub> -CHO                | 0              | 1,4                           | 2,0                           | -0,3à-0,42     | 1,35                          | -0,15à-0,6      |
| CH <sub>3</sub> -CN                 | -              | -                             | -                             | 0,41           | 0,46                          | à 0,5           |
| CO <sub>2</sub>                     | 0,67           | 0,47                          | 0,42                          | 0,76           | 0,43                          | -0,27à+0,2      |
| A <sub>s</sub> standard<br>mmole/gh | 2,86           | 2,87                          | -                             | 2,53           | 2,30                          | 2,46            |

oxydation, les ordres par rapport au propène déterminés avec deux pressions partielles d'oxygène différentes sont pratiquement identiques (0,50). En ammoxydation, les ordres par rapport au propène de la réaction globale et de la réaction de formation de l'acrylonitrile varient autour de la même valeur (0,35 à 0,65). Pour le  $\text{CO}_2$ , les ordres par rapport au propène sont 0,45 et 0,43 en oxydation et en ammoxydation respectivement.

La seule exception notable est l'acroléine pour laquelle l'ordre par rapport au propène vaut 1,08 en ammoxydation et 0,5 en oxydation. Nous avons vu que cette réaction se passe en partie en phase gaz (§ V - B . 3) et nous pouvons penser ici encore, que l'utilisation d'un réacteur modèle C dans lequel la part des réactions homo-hétérogènes est réduite, modifierait cette valeur de 1,08. Nous verrons cependant que même dans ces conditions, l'ordre de formation de l'acroléine par rapport au propène en ammoxydation reste élevé : 0,98.

La bibliographie ne nous donne que peu de points de comparaison. GODIN, McCAIN, PORTER (24) montrent que sur un catalyseur Sb-Sn-O de composition Sb-Sn = 1-2, la vitesse de l'oxydation du propène est convenablement décrite par l'équation

$$\frac{d(\text{C}_3\text{H}_6)}{dt} = \frac{k (\text{C}_3\text{H}_6)}{1 + C/(\text{O}_2)}$$

pour  $P(\text{C}_3\text{H}_6) < 95$  torr et  $P(\text{O}_2) < 140$  torr avec  $k$  et  $C$  constantes.

Cette équation indique un ordre 1 pour le propène dans un large domaine de pression partielle alors que nous trouvons un ordre 0,5. Cette contradiction n'est qu'apparente car l'équation ci-dessus est obtenue à partir d'une courbe  $\text{TT} = f(m/F)$  et traduit un ordre courant qui peut être différent de l'ordre vrai déterminé à partir des vitesses initiales. Cependant, nous avons craint, à la

lumière des résultats concernant l'influence du réacteur (§ IV - E) , résultats ultérieurs à cette détermination des ordres partiels, que les vitesses obtenues à faible temps de contact soient faussées par l'importance des réactions homo-hétérogènes. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, cette étude cinétique a été reprise avec les précautions préconisées au paragraphe IV - E. Nous verrons (chapitre VII) que les résultats sont peu différents de ceux-ci et que l'ordre partiel par rapport au propène est encore voisin de 0,5.

TRIFIRO, LAMBRI, PASQUON (40) ont noté en oxydation un ordre par rapport au propène "inférieur à 1" pour la réaction de formation de l'acroléine, et, en ammoxydation, "un ordre négatif" par rapport à l'ammoniac pour l'acrylonitrile. Ces résultats, obtenus avec un micro-réacteur pulsé, sont peu compatibles à ceux que donne un réacteur différentiel pour deux raisons en particulier. La première a été exposée par GERMAIN (42) : dans un tel réacteur, le taux de conversion mesuré à la sortie peut dépendre de la forme du signal d'injection. La seconde tient compte de la différence d'état du catalyseur dans les deux types de réacteur : dans le réacteur continu (différentiel ou intégral), le solide se met en équilibre avec l'atmosphère qui l'entoure et cette mise en régime est très longue pour les solides qui nous intéressent. Dans le réacteur pulsé, le temps de travail du catalyseur est infiniment plus court et il est aisément concevable que les phénomènes observés soient différents.

La figure 35 résume un essai conduit dans un micro-réacteur pulsé décrit par GERMAIN et PEREZ (43) : un petit volume de réactifs ( $P_{C_3H_6} = 6,08$  torr,  $P_{O_2} = 152$  torr,  $P_{N_2} = 602$  torr) est poussé par un courant d'hélium (50 ml/mn) sur 0,464 g de Sb-Sn-Fe maintenu à 450°C. Les 14 premiers pulses ont été faits toutes les 10 mn ; entre le 14e et le 15e , le catalyseur est resté deux heures sous le courant d'hélium. Les résultats qualitatifs de la figure 35 montrent que dans les premières injections la dégradation en oxydes de carbone

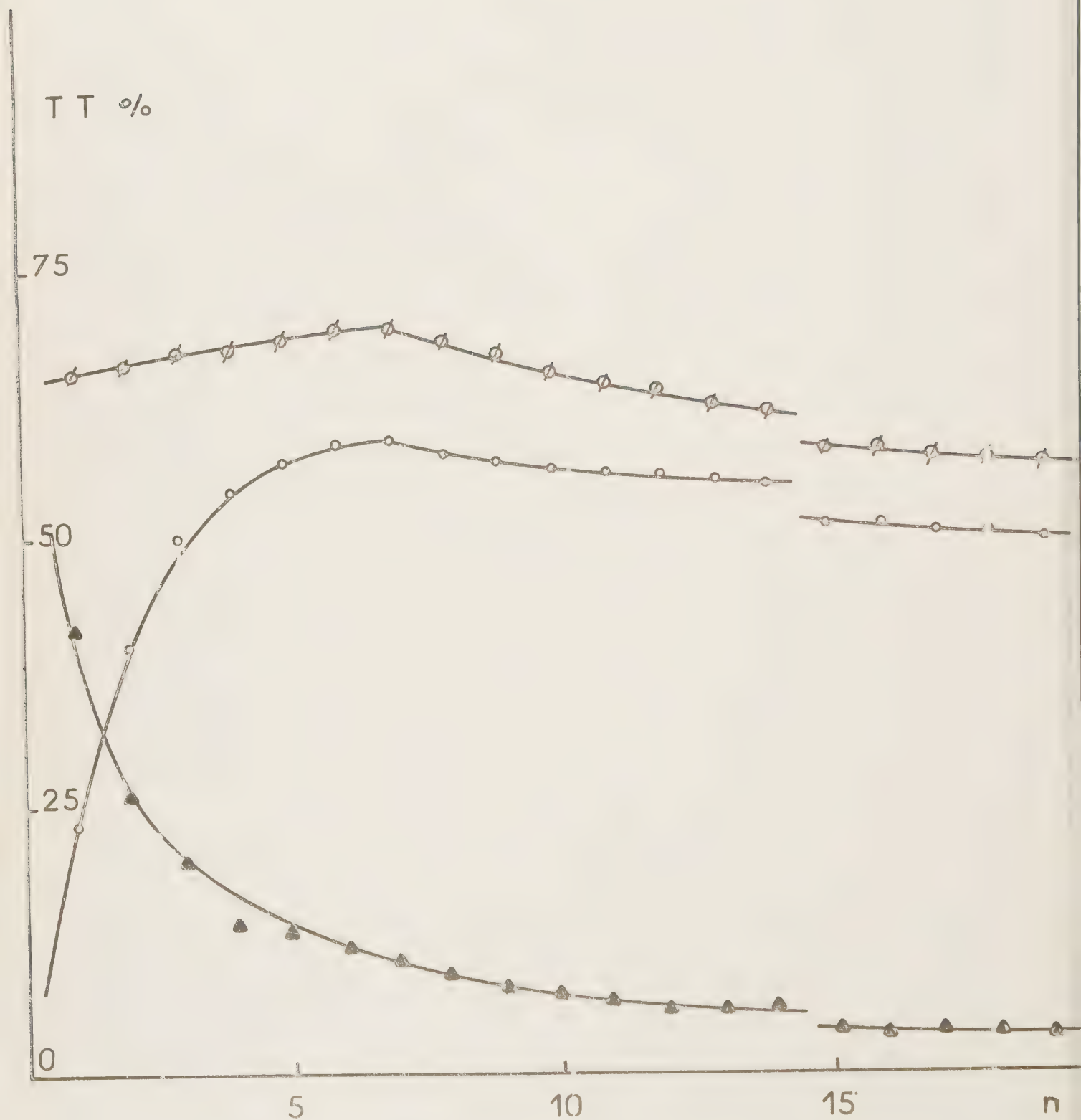


Fig. 35 : Oxydation du propène dans un micro-réacteur pulsé, à 450°C.  
Taux de transformation en fonction du nombre d'injections.

est importante. Ce catalyseur  $\text{Sb-Sn-Fe} = 4-1-0,25$  devient plus sélectif lorsque le nombre de pulses augmente et le rapport "oxydation ménagée / oxydation complète" atteint une limite. La rupture des courbes entre les injections 14 et 15 correspond à une désactivation du catalyseur qui peut s'expliquer par une réduction du solide sous le courant d'hélium ou par un réarrangement de l'oxygène dans le réseau. Avec ce dispositif expérimental, nous avons trouvé un ordre par rapport au propène, pour la réaction de formation de l'acroléine voisin de 0,7.

-----

En conclusion de cette étude cinétique, nous pouvons proposer pour chacune des réactions se trouvant dans les schémas formels énoncés plus haut (§ V - A . 5) une expression de la forme

$$V = k \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_6}^m \cdot P_{\text{NH}_3}^n \cdot P_{\text{O}_2}^p$$

En oxydation, cette expression, valable dans un large domaine de pressions partielles s'écrit -par exemple pour la réaction de formation de l'acroléine- :

$$\frac{d(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})}{dt} = a \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_6}^{0,5} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,43} \quad (\text{ordre global } 0,93)$$

En amoxydation, un domaine des pressions partielles plus réduit doit être précisé. C'est ainsi que, au voisinage du point standard, une faible variation de la composition du mélange réactionnel se traduirait sur la vitesse de disparition du propène et sur les vitesses de formation de l'acrylonitrile et de l'acroléine par les équations qui suivent.

$$\frac{d(C_3H_6)}{dt} = b \cdot P_{C_3H_6}^{0,45} \cdot P_{NH_3}^{-0,08} \cdot P_{O_2}^{0,44} \quad (\text{ordre global } 0,81)$$

$$\frac{d(C_3H_3N)}{dt} = c \cdot P_{C_3H_6}^{0,40} \cdot P_{O_2}^{0,45} \quad (\text{ordre global } 0,85)$$

$$\frac{d(C_3H_4O)}{dt} = d \cdot P_{C_3H_6}^{1,08} \cdot P_{NH_3}^{-1,4} \cdot P_{O_2}^{0,44} \quad (\text{ordre global } 0,12)$$

a, b, c, d, constantes.

Les expressions ci-dessus montrent que l'approximation du pseudo-premier ordre cinétique n'est pas valable dans ce cas. Un calcul des valeurs relatives des constantes de vitesses sans cette approximation devient très difficile.

L'évolution du catalyseur au cours de la mise en régime ne fait aucun doute. En présence des réactifs, le solide prend un état d'oxydo-réduction qui dépend du caractère plus ou moins réducteur de l'atmosphère qui l'entoure (réactifs et produits). Nos résultats montrent que cet état change chaque fois que les pressions partielles des réactifs sont modifiées.

L'idée d'un état d'équilibre entre la phase oxydée et la phase réduite de la surface du catalyseur a déjà été exploitée par MARS et VAN KREVELEN (44) dans leur "mécanisme de l'état stationnaire d'adsorption" : ces auteurs admettent le schéma général suivant :



Suivant le degré d'oxydation de la surface et la composition du mélange réactif, il est possible de mettre en évidence que l'une ou l'autre de ces deux réactions limite la vitesse du processus catalytique (réacteur pulsé chromatographique).

Lorsque le catalyseur atteint son régime, la vitesse de la première étape  $v_r$  est égale à la vitesse de la seconde étape  $v_o$ .

La vitesse de réduction  $v_r$  dépend de la concentration en oxygène à la surface (recouvrement  $\theta_o$ ) et de la pression partielle en hydrocarbure :

$$v_r = k_r \cdot P_H \cdot \theta_o$$

La vitesse d'oxydation du catalyseur est proportionnelle à la surface de la partie réduite  $(1 - \theta_o)$  et à la pression d'oxygène :

$$v_o = k_o \cdot (1 - \theta_o) \cdot P_o^n$$

Si l'oxydation d'une molécule d'hydrocarbure exige  $a$  molécules d'oxygène, l'égalité des vitesses s'écrit :

$$a \cdot v_r = v_o$$

d'où l'expression bien connue

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_r \cdot P_H} + \frac{a}{k_o \cdot P_o^n}$$

et les conclusions habituelles :

|                       |                            |         |
|-----------------------|----------------------------|---------|
| à $P_o = \text{Cte.}$ | si $P_H \longrightarrow 0$ | ordre 1 |
|                       | si $P_H \longrightarrow 0$ | ordre 0 |
| à $P_H = \text{Cte.}$ | si $P_o \longrightarrow 0$ | ordre n |
|                       | si $P_o \longrightarrow 0$ | ordre 0 |

Nos résultats ne montrent pas cette variation continue des ordres dans un domaine assez large de pressions partielles (tableau 12). En particulier, l'ordre par rapport à l'hydrocarbure n'est pas égal à 1 aux faibles pressions.

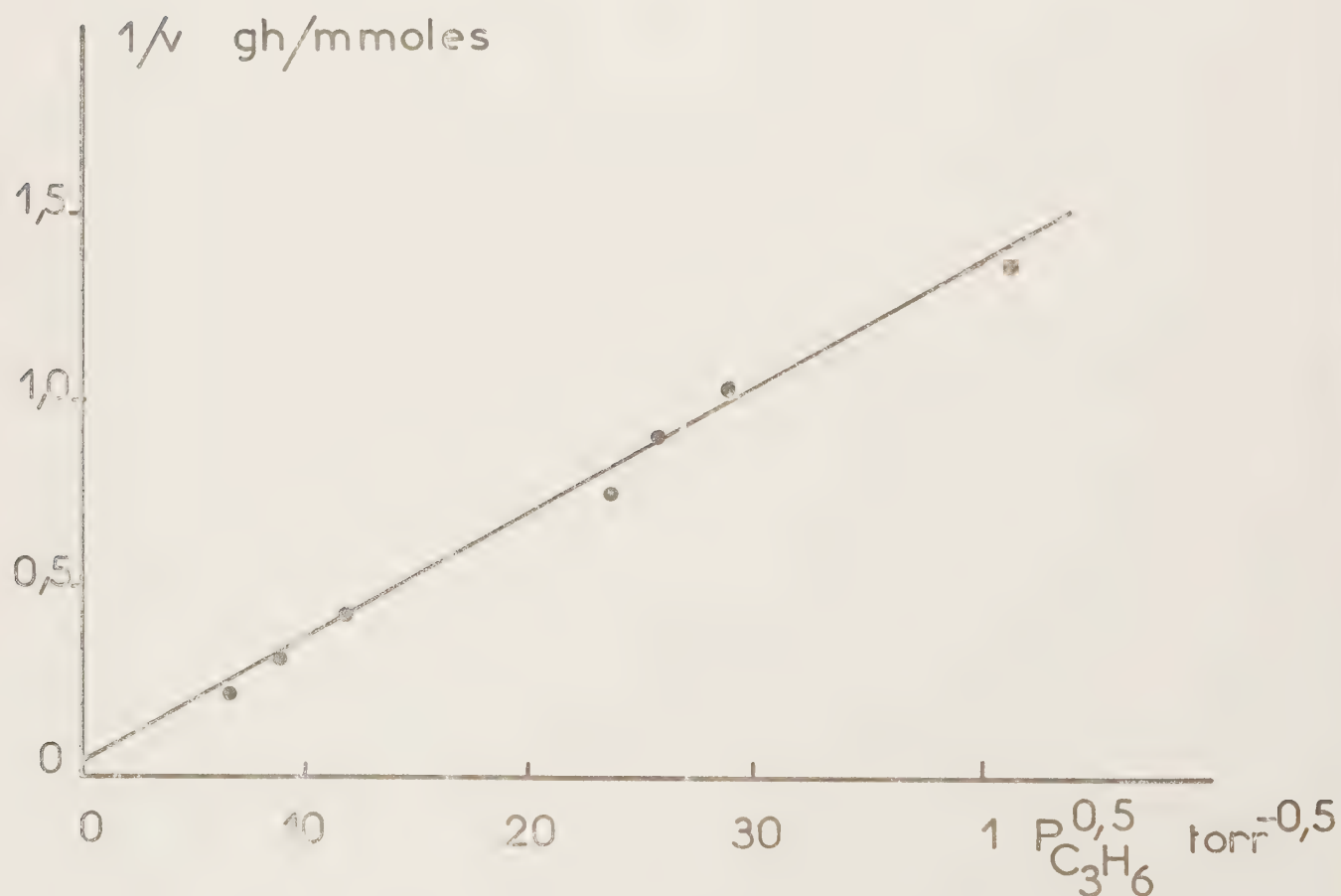
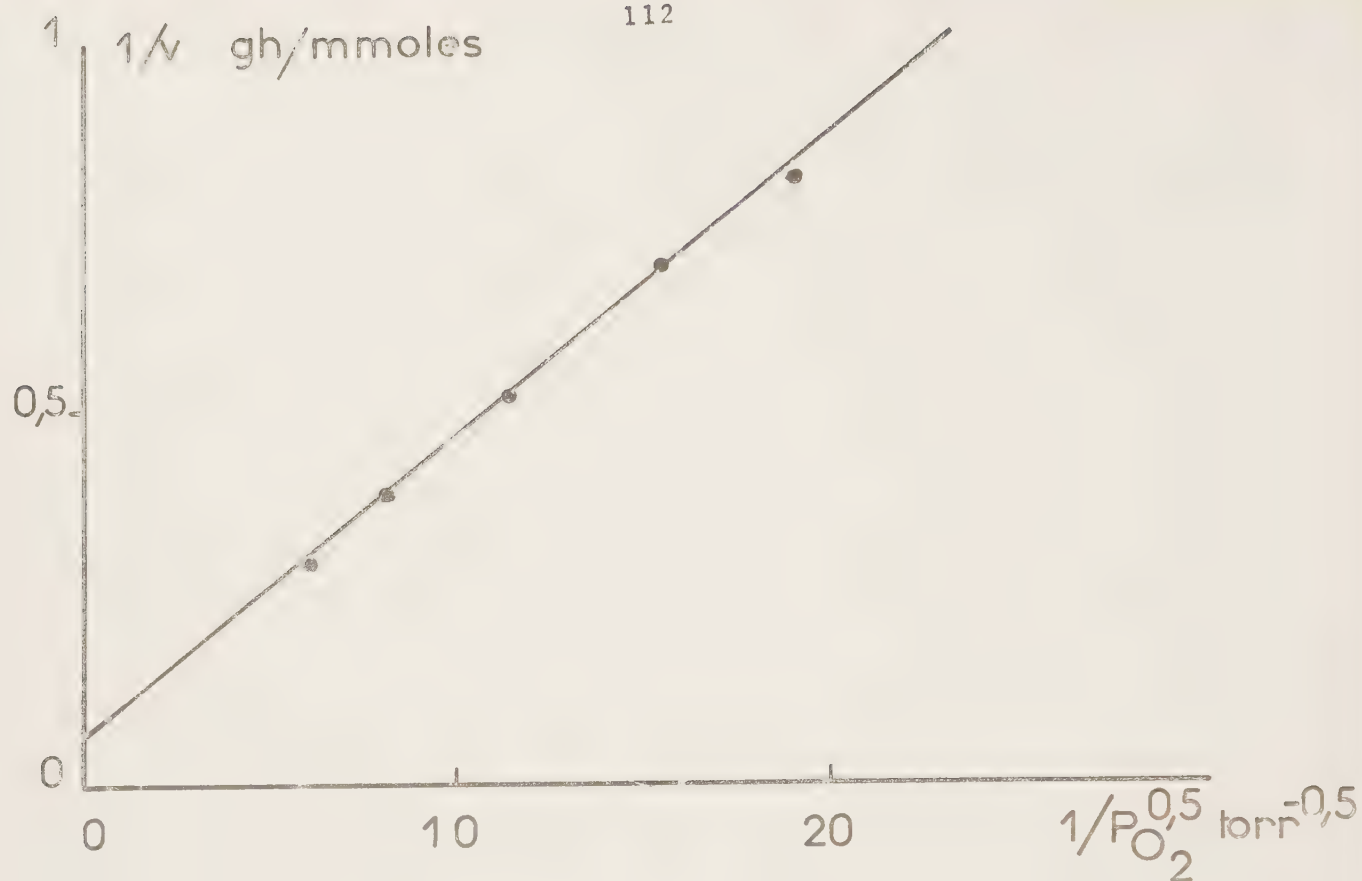
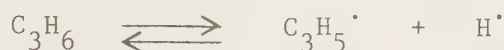


Fig. 36 et 37 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-Fe à 453°C. Inverse de la vitesse de formation de l'acroléine en fonction de  $1/P_{O_2}^{0.5}$  et  $1/P_{C_3H_6}^{0.5}$

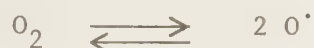
Dans leur schéma, MARS et VAN KREVELEN supposent que l'hydrocarbure n'est pas adsorbé. Il n'est pas possible dans ces conditions de rendre compte de l'exposant 0,5 pour  $P_H$ .

Cette valeur peut s'expliquer par une adsorption dissociative :



qui constitue d'après les résultats de ADAMS et Coll. (14), la première étape de la réaction d'oxydation du propène.

L'ordre voisin de 0,5 pour l'oxygène s'explique aussi par la dissociation :



En portant  $1/v$  en fonction de  $1/P_H^{0,5}$ , il est possible de dégager les valeurs de  $k_r$  et  $k_o$  à partir des pentes et les ordonnées à l'origine des droites obtenues (figures 36 et 37) ; quand l'ordre est variable, il n'est bien entendu, plus possible de tracer ces courbes.

En oxydation, pour la réaction de formation de l'acroléine, la droite

$$1/v = f(1/P_O^{0,5}) \text{ donne } \begin{array}{l} k_o = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles/gh torr}^{1/2} \\ k_r = 1,7 \quad " \quad " \end{array}$$

et la courbe

$$1/v = f(1/P_H^{0,5}) \text{ donne } \begin{array}{l} k_o = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles/gh torr}^{1/2} \\ k_r = 4,0 \quad " \quad " \end{array}$$

En ammoxydation, pour l'acrylonitrile, la courbe

$$1/v = f(1/P_O^{0,5}) \text{ donne } \begin{array}{l} k_o = 0,20 \cdot 10^{-3} \text{ moles/gh torr}^{1/2} \\ k_r = 1,7 \quad " \quad " \end{array}$$

Dans les deux cas  $k_r$   $k_o$ . Les valeurs ci-dessus permettent de calculer le recouvrement  $\theta_o$  en oxygène à l'état stationnaire :

$$\theta_o = \frac{1}{1 + \frac{k_r P_H^{0,5}}{k_o P_O^{0,5}}}$$

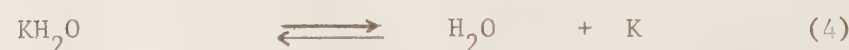
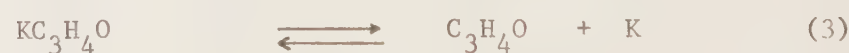
En prenant  $k_r/k_o = 7$ , avec les valeurs des pressions partielles du mélange standard, on trouve que le recouvrement est faible :  $\theta_o = 0,18$

Le calcul précédent suppose que  $k_r$  et  $k_o$  sont indépendants de l'état de réduction de la surface, donc de  $\theta_o$ , autrement dit, que la surface est énergétiquement homogène.

Or, les résultats concernant la chimisorption sur les semi-conducteurs (45-a) montrent que cette homogénéité ne peut être réalisée, et, d'autre part, il est concevable que le mode de liaison dépende du recouvrement.

-----

L'ordre 0,5 pour le propène peut aussi être expliqué par un mécanisme d'adsorption de LANGMUIR. Par exemple :



Dans ces expressions, K et KO représentent les sites réduits et oxydés,  $KC_3H_4O$  et  $KH_2O$  symbolisent l'acroléine et l'eau adsorbées sur le catalyseur.

L'exploitation d'un tel système est classique (61). On suppose successivement que l'une des étapes est lente et limite le processus catalytique. Si l'hypothèse est correcte, l'expression de la vitesse obtenue doit rendre compte des résultats expérimentaux.

Dans notre cas, la seule hypothèse conduisant à des résultats intéressants suppose que l'étape lente est la première. Avec les définitions suivantes :

$$v = k_1 \cdot (K) \cdot (O_2)^{1/2} \quad k_1 \text{ constante de vitesse}$$

$$\frac{(H_2O) (K)}{(KH_2O)} = k_4 \quad k_4 \text{ constante d'équilibre d'adsorption}$$

$$\frac{(C_3H_4O) (K)}{(KC_3H_4O)} = k_3 \quad k_3 \text{ id.}$$

$$\frac{(C_3H_4OK) (KH_2O)}{(C_3H_6) (KO)^2} = k_2 \quad k_2 \text{ constante d'équilibre}$$

Si  $(K_o)$  désigne le nombre total de sites, l'expression de la vitesse devient :

$$v = \frac{k_1 \cdot (K)_o \cdot (O_2)^{1/2}}{1 + \frac{(C_3H_4O) (H_2O)}{k_2 k_3 k_4 (C_3H_6)} + \frac{(C_3H_4O)}{k_3} + \frac{(H_2O)}{k_4}}$$

Cette expression rend compte de l'ordre 0,5 pour l'oxygène, d'un ordre différent de 1 pour le propène (suivant les valeurs des constantes, cet ordre peut être égal à 0,5) et d'une inhibition par l'acroléine et l'eau.

En conclusion, ce mécanisme semble bien expliquer nos résultats, mais au prix de l'introduction de 4 constantes, ce qui rend la vérification illusoire

#### V - D . INFLUENCE DES PRODUITS

Dans le paragraphe précédent, les vitesses ont été mesurées à un taux de transformation suffisamment faible pour que puissent être négligées les pressions partielles des produits de la réaction. A plus fort taux de transformation, il n'en est plus de même, les vitesses de formation des différents produits pouvant être perturbées par la présence même de ces produits.

Il n'existe -à notre connaissance- aucune donnée dans la littérature relative à l'étude de l'influence des produits sur les réactions d'oxydation ou d'ammoxydation du propène sur les catalyseurs à base d'oxydes d'étain et d'antimoine.

Cette étude pose en effet quelques problèmes. Par exemple, pour préciser l'influence de l'acroléine dans la réaction d'oxydation du propène, les taux de transformation mesurés en ajoutant aux réactifs une certaine pression partielle d'acroléine (essai 1), sont comparés aux taux de transformation mesurés en envoyant sur le catalyseur, le propène et l'air seulement (essai 2).

Cependant, les résultats ne sont pas immédiats : si  $Q_1$  et  $Q_2$  désignent les quantités d'acroléine obtenues dans les essais 1 et 2 et  $Q_A$  la quantité d'acroléine introduite, pour que  $Q_1$  puisse être dosé convenablement, il faut que  $Q_1$  et  $Q_A$  soient du même ordre de grandeur. D'autre part, l'effet de  $Q_A$  sur la vitesse de formation des oxydes de carbone est faussé par la dégradation très rapide (32) de l'acroléine, dégradation qui se fait principalement en phase homogène, et dont il faudrait connaître tous les paramètres pour en tenir compte.

En résumé, ces considérations montrent qu'une telle étude peut conduire à des résultats erronés si toutes les précautions ne sont pas prises. Dans le temps

que nous avons pu consacrer à ce travail, il n'était pas possible d'avoir des résultats satisfaisants ; nous avons voulu cependant rassembler quelques résultats qualitatifs.

-----

Dans ces essais, les produits lourds dont l'influence est à étudier sont introduits au niveau du robinet r (figure 4) au moyen d'un circuit supplémentaire d'azote comprenant un saturateur suivi d'un condenseur maintenu à température constante par un Cryostat SECASI. Pour les gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), des mélanges avec l'azote sont préparés à la rampe SETARAM. Comme dans le paragraphe V - C., les pressions partielles des réactifs sont maintenues constantes.

#### V - D . 1 . Influence des oxydes de carbone

Les conditions des manipulations sont résumées dans le tableau ci-dessous.

| Oxydation                                                                                                                                                                                                                                          | Ammonoxydation                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Charge : 0,32 g Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25<br>$P(\text{C}_3\text{H}_6) = 68 \text{ torr}$<br>$P(\text{O}_2) = 152 \text{ ''}$<br>$P(\text{NH}_3) = 0$<br>$P(\text{CO}_2) = 5,4 ; 10,8 ; 27 ; 54 \text{ torr}$<br>$P(\text{CO}) = 5,4 ; 10,8 \text{ torr}$ | Charge : id.<br>$P(\text{C}_3\text{H}_6) = 68 \text{ torr}$<br>$P(\text{O}_2) = 152 \text{ ''}$<br>$P(\text{NH}_3) = 90 \text{ ''}$<br>$P(\text{CO}_2) = 5,4 ; 27 \text{ torr}$<br>$P(\text{CO}) = 5,4 \text{ torr}$ |

Les vitesses de formation de l'acroléine en oxydation et de l'acrylonitrile en ammoxydation, et les TTG de ces deux réactions ne subissent aucun changement lorsque les quantités croissantes d'oxydes du carbone sont introduites.

#### V - D . 2 . Influence de la vapeur d'eau

L'influence de la vapeur d'eau sur les réactions d'oxydation ménagées a fait l'objet de nombreuses études parues dans la littérature (46, 47, 31 a, 50). Suivant la nature du catalyseur et de la réaction, l'eau peut modifier les sélectivités ou la distribution des produits (46), inhiber l'une des réactions ou n'avoir aucun effet.

Dans les procédés industriels, l'eau est souvent introduite avec une très forte pression partielle dans le but de faciliter les échanges thermiques. Par exemple, pour les catalyseurs à base d'oxydes d'étain et d'antimoine, les brevets (53, 54, 55) préconisent le mélange  $C_3H_6 - NH_3 - AIR - H_2O = 5 - 6 - 54 - 35 \%$ .

L'étude de l'influence de ces fortes teneurs d'eau dans les réactifs sur les caractéristiques des catalyseurs Bi - Mo = 1 - 1 et Sb - Sn - Fe = 4 - 1 - 0,25 en ammoxydation a été faite par CATHALA (31a) et GHENASSIA (49).

Les quantités d'eau ainsi introduites sont très supérieures aux quantités d'eau formées par la réaction. En ajoutant aux réactifs une faible teneur en eau, nous avons voulu préciser l'effet de ce corps comme produit de la réaction d'oxydation du propène.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- charge : 0,30 g Sb-Sn-Fe + 0,2 g de quartz
- $P(C_3H_6)$  = 53 torr
- $P(O_2)$  = 93 "
- $P(H_2O)$  = 3,2 ; 7,6 ; 13,8 torr
- température 453°C.

La vitesse de formation du  $\text{CO}_2$  est légèrement diminuée ( -4% ), celle de l'acroléine augmente ( + 8 % ), ce qui se traduit par une amélioration de la sélectivité (95 à 98 %). Cette variation peut s'interpréter par l'action de la vapeur d'eau sur la dégradation de l'acroléine : l'eau occupe un certain nombre de sites sur lesquels l'acroléine ne peut plus s'adsorber et se détruire.

On peut également supposer que l'eau inhibe les réactions en phase homogène : une étude à fort taux de conversion dans un réacteur modèle B renseignerait sur ce point.

#### V - D . 3 . Influence de l'acroléine en oxydation

Les résultats ci-après ont été obtenus à  $453^\circ\text{C}$  avec une charge 4,0 g de Sb-Sn-Fe dilués dans 20 g de quartz. Comme il a été dit plus haut, les vitesses de formation des oxydes de carbone et de l'acroléine sont comparés dans deux essais pour lesquels les pressions partielles de réactifs sont les suivantes :

|                                              | essai 1 | essai 2 |
|----------------------------------------------|---------|---------|
| $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_6)$             | 49 torr | 49 torr |
| $\text{P}(\text{O}_2)$                       | 88 "    | 88 "    |
| $\text{P}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO})$ | 0       | 16,4 "  |

L'effet inhibiteur de l'acroléine apparaît nettement. En tenant compte de la dégradation de l'acroléine introduite par l'augmentation de la quantité d'oxydes de carbone dans l'essai 2, la diminution de la vitesse de la formation de l'acroléine est évaluée entre (5 et 7 %)

#### V - D . 4 . Influence de l'acrylonitrile en ammoxydation

L'introduction d'une pression partielle  $\text{P}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}) = 35,4$  torr dans le

mélange des réactifs

$$P(C_3H_6) = 45 \text{ torr} \quad P(NH_3) = 60 \text{ torr} \quad P(O_2) = 100 \text{ torr}$$

et la comparaison de deux essais comme dans le paragraphe précédent, ne montre qu'une faible diminution de la vitesse de formation de l'acrylonitrile ( - 2 % ). Dans le deuxième essai, les oxydes de carbone augmentent à cause de la dégradation de l'acrylonitrile, l'acroléine n'est pas modifiée et l'acétonitrile diminue de près de 50 %.

#### V - D . 5 . Conclusion

Les résultats qualitatifs ci-dessus sont en accord avec ceux que GEL'BSHTEIN et Coll. (51) ont obtenus sur un catalyseur à base d'oxydes de bismuth et de molybdène. Ces auteurs ont montré aussi que l'acétonitrile n'a aucun effet sur la réaction d'ammoxydation. Il est connu par contre, que l'addition d'acide cyanhydrique aux réactifs permet de diminuer le rendement en ce sous-produit (52).

L'inhibition d'une réaction par l'un des produits de cette réaction s'interprète en général au niveau de l'équilibre d'adsorption : l'augmentation artificielle de la pression partielle d'un corps dans la phase gaz déplace cet équilibre dans le sens d'une plus faible désorption. En d'autres termes cette action inhibitrice suppose que ce produit est fortement adsorbé.

## CHAPITRE VI

## COMPARAISON DES CATALYSEURS



Des brevets DISTILLERS signalent dans la littérature (48, 53) que l'apport de faibles proportions d'éléments tels que Ti, V, Fe, Ca, Ba, etc... au mélange des oxydes d'étain et d'antimoine, améliore les propriétés mécaniques et les propriétés catalytiques de ces solides.

Il nous a semblé intéressant de préciser le rôle du fer en comparant deux catalyseurs ayant même rapport  $\text{Sb-Sn} = 4-1$ , préparés de façons très voisines, la seule différence étant l'apport de fer à la suspension des oxydes sous forme de nitrate ferrique et sa précipitation par l'ammoniaque. Les deux solides, calcinés 16 heures à  $850^{\circ}\text{C}$  sous courant d'air, ont des aspects peu différents. La surface spécifique du catalyseur ternaire est un peu plus importante :  $13,6 \text{ m}^2/\text{g}$  au lieu de  $10,0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La comparaison a porté sur trois points particuliers en oxydation et en ammoxxydation : ordres partiels par rapport aux réactifs, activité et sélectivité initiales, rendement au maximum.

V - A . INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES DES REACTIFS

Le mode opératoire est le même que celui qui a été décrit dans le chapitre précédent. Seuls le réacteur et la masse catalytique ont été modifiés, conformément à ce qui a été dit en V - C . 3 . Rappelons les conditions expérimentales :  
température  $453^{\circ}\text{C}$

Influence des pressions partielles des réactifs sur Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 (ordres)

| Sb-Sn-Fe=4-1-0,25                   | OXYDATION      |                               | AMMOXYDATION   |                               |                 |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|
| ORDRES<br>par rapport à             | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | NH <sub>3</sub> |
| P(O <sub>2</sub> ) torr             | 27 - 273       | 152                           | 26 - 118       | 152                           | 112             |
| P(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) " | 68             | 6 - 120                       | 68             | 5 - 100                       | 68              |
| P(NH <sub>3</sub> ) "               | 0              | 0                             | 90             | 90                            | 0 - 152         |
| Réaction globale                    | 0,46           | 0,48                          | 0,42           | 0,7 ; 0,5                     | - ,03           |
| CH <sub>2</sub> =CH-CHO             | 0,46           | 0,48                          | 0,36           | 0,98                          | -0,8 ; -0,9     |
| CG <sub>2</sub> =CH-CN              | -              | -                             | 0,42           | 0,7 ; 0,4                     | 1,0 ; 0,1       |
| CH <sub>3</sub> -CN                 | -              | -                             | 0,37           | 0,4 ; 0,2                     | 0,90            |
| CO <sub>2</sub>                     | 0,82           | 0,63                          | 0,75           | 1,0 ; 0,6                     | 0               |

Tableau 14

Influence des pressions partielles des réactifs sur Sb-Sn = 4-1 (ordres)

| Sb-Sn = 4,1                         | OXYDATION      |                               | AMMOXYDATION   |                               |                 |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|
| ORDRES<br>par rapport à             | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | NH <sub>3</sub> |
| P(O <sub>2</sub> ) torr             | 13 - 340       | 152                           | 59 - 118       | 152                           | 152             |
| P(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) " | 68             | 6 - 150                       | 68             | 5 - 137                       | 68              |
| P(NH <sub>3</sub> ) "               | 0              | 0                             | 90             | 90                            | 0 - 152         |
| Réaction globale                    | 0,46           | 0,41                          | 0,46           | 0,54                          | -0,05           |
| CH <sub>2</sub> =CH-CHO             | 0,46           | 0,41                          | 0,48           | 0,95                          | -0,3 ; -0,8     |
| CH <sub>2</sub> =CH-CN              | -              | -                             | 0,46           | 0,6 ; 0,4                     | 1,0 ; 0,4       |
| CH <sub>3</sub> -CN                 | -              | -                             | 0,53           | 0,48                          | 0,96            |
| CO <sub>2</sub>                     | 1,1            | 0,46                          | 1,0            | 1,0 ; 0,6                     | 0,05            |

|                   |                                                                   |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------|
| mélange standard  | $P_s(C_3H_6) = 63 \text{ torr}$                                   |
|                   | $P_s(O_2) = 152 \text{ "}$                                        |
|                   | $P_s(NH_3) = 0 \text{ (oxydation) ou } 90 \text{ (ammoxydation)}$ |
| débit maximal     | 9,9 l/h                                                           |
| réacteur modèle C |                                                                   |
| charges           | 0,100 g Sb-Sn = 4-1 + 0,4 g de quartz                             |
|                   | 0,100 g Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 + 0,4 g de quartz                     |

Dans chaque essai, les vitesses initiales ont été déterminées et les courbes "log V = f(log P.P.)" tracées. Les tableaux 13 et 14 résument les valeurs des ordres partiels ainsi obtenues.

Ces valeurs sont très comparables sur les deux catalyseurs et elles ne permettent pas de conclure en toute objectivité à une influence du fer sur les ordres des réactions de formation des différents produits. D'autre part, les résultats concernant le catalyseur Sb-Sn-Fe sont en bon accord avec ceux qui ont été obtenus dans un réacteur modèle B (tableau 12 p105) sauf pour le  $CO_2$ .

#### VI - B . ACTIVITE ET SELECTIVITE INITIALES

Nous rassemblons ici les conditions et les résultats obtenus.

##### VI - B . 1 . Réacteur modèle B (h = 60 mm)

|             |                                                      |
|-------------|------------------------------------------------------|
| température | 453°C                                                |
| charges     | 0,500 g Sb-Sn = 4-1 (850°C) + 20 g de quartz         |
|             | 0,670 g Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 (850°C) + 20 g de quartz |
|             | 0,210 g " " " "                                      |

Les résultats sont portés dans le tableau 15.

Caractéristiques de Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 et Sb-Sn = 4-1 dans un réacteur B

| Réacteur B                      | OXYDATION                                                                   |          | AMMOXYDATION                                                                              |          |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Conditions                      | $P(O_2) = 136 \text{ torr}$<br>$P(C_3H_6) = 68 \text{ ''}$<br>$P(NH_3) = 0$ |          | $P(O_2) = 120 \text{ torr}$<br>$P(C_3H_6) = 60,5 \text{ ''}$<br>$P(NH_3) = 85 \text{ ''}$ |          |
| Catalyseur                      | Sb-Sn                                                                       | Sb-Sn-Fe | Sb-Sn                                                                                     | Sb-Sn-Fe |
| Sel. $CH_2=CH-CHO$              | 93,5 %                                                                      | 93,0 %   | (9) %                                                                                     | (11) %   |
| $CH_2=CH-CN$                    | -                                                                           | -        | 83 %                                                                                      | 83 %     |
| $CH_3-CN$                       | -                                                                           | -        | 2,3 %                                                                                     | 1,5 %    |
| $CO + CO_2$                     | 5,05 %                                                                      | 5,6 %    | 3,7 %                                                                                     | 4,5 %    |
| $A_s \text{ mmole/gh}$          | 2,07                                                                        | 2,90     | 1,87                                                                                      | 2,5      |
| $A_i \text{ mmole/m}^2\text{h}$ | 0,210                                                                       | 0,195    | 0,19                                                                                      | 0,17     |

Tableau 16

Caractéristiques de Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 et Sb-Sn = 4-1 dans un réacteur C

| Réacteur C                      | OXYDATION                                                                   |          | AMMOXYDATION                                                                            |          |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Conditions                      | $P(O_2) = 136 \text{ torr}$<br>$P(C_3H_6) = 68 \text{ ''}$<br>$P(NH_3) = 0$ |          | $P(O_2) = 136 \text{ torr}$<br>$P(C_3H_6) = 68 \text{ ''}$<br>$P(NH_3) = 90 \text{ ''}$ |          |
| Catalyseur                      | Sb-Sn                                                                       | Sb-Sn-Fe | Sb-Sn                                                                                   | Sb-Sn-Fe |
| Sel. $CH_2=CH-CHO$              | 97 %                                                                        | 95 %     | 14,9 %                                                                                  | 8,4 %    |
| $CH_2=CH-CN$                    | -                                                                           | -        | 79 %                                                                                    | 85,5 %   |
| $CH_3CN$                        | -                                                                           | -        | 2,2 %                                                                                   | 1,4 %    |
| $CO + CO_2$                     | 2,5 %                                                                       | 4,5 %    | 2,6 %                                                                                   | 3,7 %    |
| $A_s \text{ mmole/gh}$          | 2,02                                                                        | 2,52     | 1,93                                                                                    | 2,69     |
| $A_i \text{ mmole/m}^2\text{h}$ | 0,20                                                                        | 0,19     | 0,19                                                                                    | 0,17     |

VI - B . 2 . Réacteur modèle C

température 453°C

charges 0,100 g Sb-Sn = 4-1 (850°C) + 0,4 g de quartz

0,100 g Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 (850°C) + 0,4 g de quartz

Les résultats sont portés dans le tableau 16.

VI - B . 3 . Discussion

Dans le tableau 15, la sélectivité en acroléine en ammoxxydation a été portée avec les réserves qui ont déjà été faites en IV - E . 3 .

En oxydation, les deux catalyseurs ont des comportements très comparables, la sélectivité en acroléine étant légèrement diminuée par l'addition de fer. En ammoxxydation, le fer améliore la sélectivité en acrylonitrile aux dépens de celle en acroléine (tableau 12) ; la somme de ces deux sélectivités reste cependant constante.

L'activité intrinsèque est pratiquement la même pour les deux catalyseurs, dans les deux réactions.

VI - C . RENDEMENT AU MAXIMUM

Les courbes  $TT = f(1/F)$  ont été tracées avec deux charges de même surface totale ( $54,5 \text{ m}^2$ ), la comparaison des caractéristiques des deux solides étant immédiate. Les conditions expérimentales sont rassemblées ci-dessous :

température 453°C

charges 5,44 g Sb-Sn = 4-1 (850°C) + 20 g de quartz

4,0 g Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 + 20 g de quartz

réacteur modèle B : l'utilisation d'un réacteur modèle C n'est pas possible pour des raisons pratiques : la perte de charge est trop importante.

Les courbes obtenues ont la même allure que celle des figures 16 et 19.

Tableau 17

Comparaison de Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 et Sb-Sn = 4-1 : maxima des courbes TT=f(TTG)

| Réacteur B                 | OXYDATION                                |          | AMMOXYDATION                               |          |
|----------------------------|------------------------------------------|----------|--------------------------------------------|----------|
| Conditions                 | P(O <sub>2</sub> ) = 136 torr            |          | P(O <sub>2</sub> ) = 120 torr              |          |
|                            | P(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) = 68 " |          | P(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) = 60,5 " |          |
|                            | P(NH <sub>3</sub> ) = 0                  |          | P(NH <sub>3</sub> ) = 85 "                 |          |
|                            | Débit maximal 19,8 l/h                   |          | Débit maximal 22,4 l/h                     |          |
| Catalyseur                 | Sb-Sn                                    | Sb-Sn-Fe | Sb-Sn                                      | Sb-Sn-Fe |
| TT CH <sub>2</sub> =CH-CHO | 41,2 %                                   | 0,5 %    | 1,4 %                                      | 1,2 %    |
| CH <sub>2</sub> =CH-CN     | -                                        | -        | 56 %                                       | 65,6 %   |
| CH <sub>3</sub> -CN        | -                                        | -        | 1,5 %                                      | 0,8 %    |
| CO + CO <sub>2</sub>       | 18,2 %                                   | 17,7 %   | 15,1 %                                     | 13,5 %   |
| TTG                        | 63 %                                     | 60 %     | 83 %                                       | 89 %     |
| Rd CH <sub>2</sub> =CH-CHO | 66 %                                     | 68 %     | -                                          | -        |
| CH <sub>2</sub> =CH-CN     | -                                        | -        | 68 %                                       | 73,5 %   |

Dans le tableau 17, le maximum de ces courbes a été caractérisé par le taux de transformation en chacun des produits et le taux de transformation global. Le rendement en produit principal est défini comme le rapport  $TT / TTG$ .

En oxydation, l'apport de fer a un effet limité : le taux de transformation en acroléine est légèrement diminué 40,5 au lieu de 41,2 mais le TTG étant plus faible, le rendement se trouve amélioré : 68 au lieu de 66 %.

En ammoxydation, le rôle du fer est beaucoup plus net : le taux de transformation en nitrile acrylique se trouve notablement augmenté 65,6 au lieu de 56 % et le rendement en ce produit passe de 68 à 73,5 %. Cet effet promoteur se trouve en partie dû à la limitation des réactions de dégradation complète.

#### VI - D . CONCLUSION

Les résultats ci-dessus montrent que l'influence du fer n'est notable que sur les rendements au maximum, en ammoxydation uniquement ; les valeurs initiales (activités, sélectivités, ordres par rapport aux réactifs) ne sont pratiquement pas modifiées lorsque du fer est ajouté au mélange des oxydes d'étain et d'antimoine.

Il semble donc que l'action promotrice du fer se fasse au niveau des réactions de dégradation des produits azotés. L'introduction de l'oxyde de fer dans les structures décrites au Chapitre I provoque la formation de défauts supplémentaires qui modifient les propriétés électroniques du catalyseur (45b).

-----

Il est intéressant de remarquer que nos résultats sont en bon accord avec les brevets concernant les catalyseurs mixtes à base d'oxydes d'étain et d'antimoine.

En oxydation (54), à  $440^{\circ}\text{C}$ , le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-Air-H}_2\text{O} = 10\text{-}70\text{-}20$  est transformé en acroléine avec un rendement de 70,4 % (TT = 40,2% , TTG = 57,2 %).

En ammoxydation (55), à  $480^{\circ}\text{C}$ , le rendement en acrylonitrile atteint 71,5 % (TT = 65,5 % , TTG = 91,5 %) avec le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-Air-NH}_3\text{-H}_2\text{O} = 5\text{-}55\text{-}6\text{-}34$ .

## CHAPITRE VII

INFLUENCE DU RAPPORT  $Sb/Sn$  ET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION  
POUR UNE SERIE DE CATALYSEURS  $Sb-Sn-O$ 

L'avantage remarquable des catalyseurs oxydes mixtes par rapport aux oxydes simples dans la plupart des réactions d'oxydation ménagée des hydrocarbures a conduit à la mise au point de nombreuses formules de catalyseurs mixtes aux propriétés intéressantes. Cependant, cette mise au point est encore pour beaucoup le résultat de tâtonnements multiples car le rôle de chacun des composants d'un mélange n'est pas toujours expliqué.

De façon générale, les propriétés de deux oxydes simples mis en présence ne sont pas additives. Pour ne citer que quelques exemples pris dans la littérature concernant la réaction d'oxydation ménagée du propène, le système  $Bi-Mo-O$  possède des propriétés catalytiques optimales lorsque le rapport  $Bi/Mo$  est voisin de 1 (62) ou de  $2/3$  (56a), alors que l'introduction d'oxyde de fer à l'oxyde de molybdène conduit à une activité maximale pour  $Fe/Mo = 2/3$  (46) mais à une mauvaise sélectivité.

De nombreux autres systèmes ont été étudiés :  $V-Mo-O$  (58),  $Sn-Mo-O$  (57),  $Sb-Bi-O$  (56b),  $Bi-W-O$  (63),  $Mo-Co-O$  (73),  $Cu-Se-O$  (6),  $Te-Mo-O$ ,  $Ce-Mo-O$ ,  $Te-Ce-O$  (59).

LAZUKIN (60) dégage de ses observations sur une série de molybdates, d'antimoniates et d'arséniates que l'association la plus favorable se trouve être celle d'un oxyde sélectif peu actif ( $MoO_3$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $As_2O_5$ ) avec un oxyde actif non

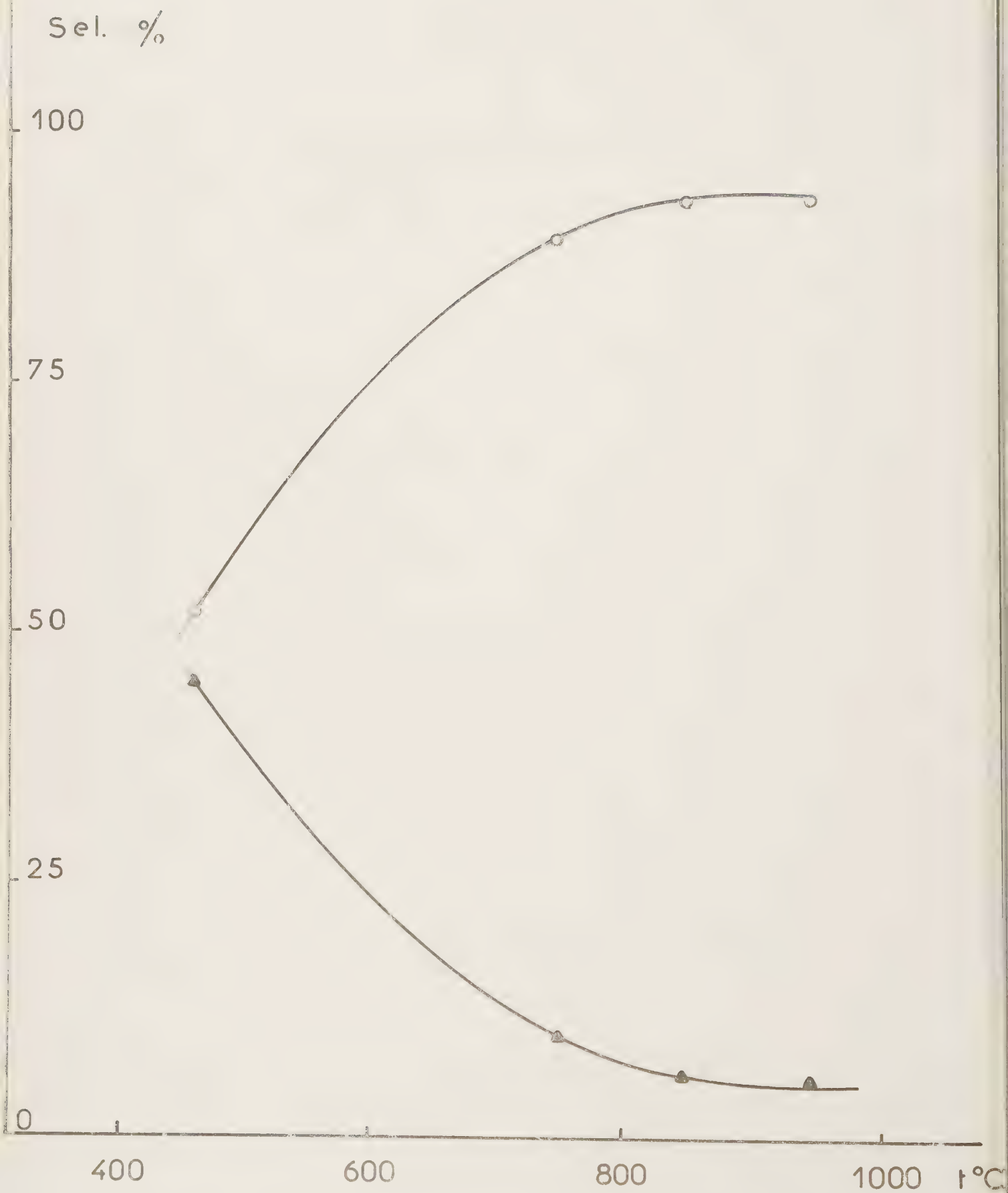


Fig. 38 : Oxydation du propène sur Sb-Sn = 1-3 à 453°C. Influence de la température de calcination sur les sélectivités.

sélectif ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ) . Cependant les exceptions sont nombreuses : Fe-Mo-O a une sélectivité très faible (46) et Bi-Sb-O a une activité si faible que le catalyseur ne présente pas d'intérêt malgré une sélectivité assez élevée.

Le mélange des oxydes d'étain et d'antimoine a retenu l'attention de trois groupes de chercheurs (22, 23, 24) mais les résultats sont difficilement comparables car les conditions expérimentales -préparation des catalyseurs, mélange réactionnel, température de réaction- sont différentes. Ils conduisent néanmoins à la conclusion que la solution solide qui se forme entre ces oxydes joue un rôle primordial.

Il nous a semblé intéressant avant d'entreprendre en ammoxydation l'étude des propriétés catalytiques des solides que nous avons préparés, de reprendre cette étude en oxydation et de comparer nos résultats à ceux de la littérature.

WAKABAYASHI, KAMIYA, OHTA (23) ont mis en évidence une influence très importante des conditions de calcination sur les propriétés de ces oxydes mixtes. C'est pourquoi chacune de nos préparations a été calcinée à plusieurs températures.

#### VII - A . INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION

Un essai en oxydation sur Sb-Sn = 1-3 , avec le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Air = 1-10 souligne nettement l'importance de la température de calcination sur les sélectivités.

La figure 38 montre que la sélectivité en acroléine tombe à 52 % sur l'échantillon calciné à  $460^\circ\text{C}$  alors qu'elle reste constante pour les échantillons calcinés au-dessus de  $850^\circ\text{C}$ . Nous avons vu (§ I - D) que les échantillons Sb-Sn = 1-3 ( $460^\circ$ ), 1-3 ( $750^\circ$ ) et 1-3 ( $850^\circ$ ) se composent essentiellement de la solution solide d'oxyde d'antimoine dans l'oxyde d'étain SS  $\text{SnO}_2$ .

Il est possible d'expliquer cette large variation de sélectivité par l'effet de pores bien connu depuis les travaux de WHEELER (64). En effet, les surfaces

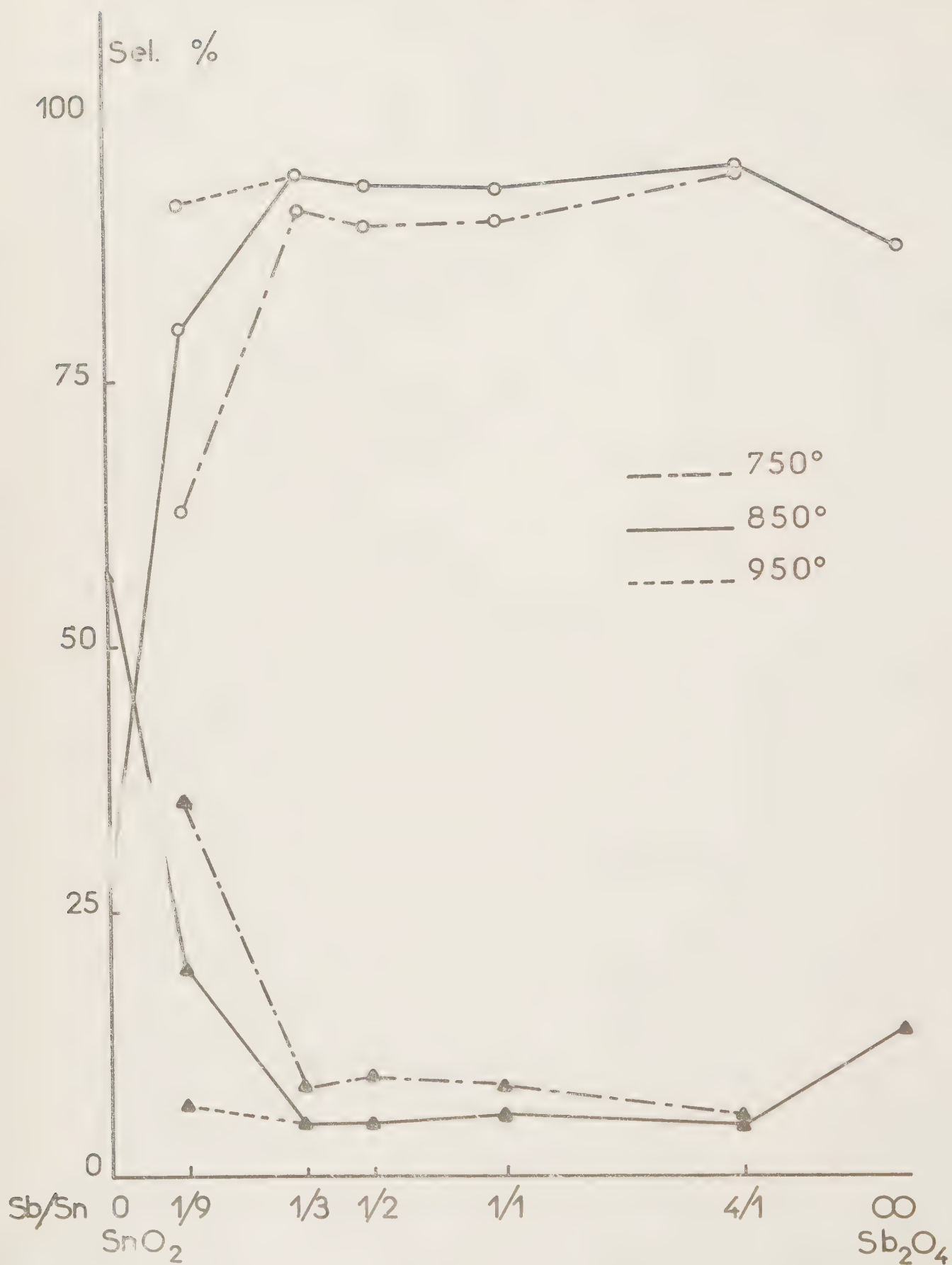


Fig. 39 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-O à 453°C. Influence de la composition et de la température de calcination sur les sélectivité

des échantillons calcinés à plus basse température sont très importantes pour des catalyseurs d'oxydation -  $113 \text{ m}^2/\text{g}$  pour Sb-Sn = 1-3 ( $460^\circ$ ), et la taille des grains déterminée par rayons X est petite. Les molécules des produits d'oxydation ménagée (acroléine) ont une plus forte probabilité de se réadsorber sur la surface du catalyseur et de conduire à des produits d'oxydation complète.

Nous pouvons donc penser que cette chute de sélectivité est due à l'importance de la surface spécifique plutôt qu'à la structure du catalyseur ; c'est pourquoi l'étude a été limitée aux échantillons calcinés à  $750 - 850 - 950^\circ\text{C}$ .

En outre, l'influence de la température de calcination n'est pas la même selon la composition des solides (§ VII - B).

## VII - B . INFLUENCE DE LA COMPOSITION

### VII - B . 1 . Oxydation du propène

Pour chacun des catalyseurs décrits dans le tableau 1 page 18, les sélectivités et l'activité ont été déterminées en traçant le début des courbes  $TT = f(m/F)$  et  $TT = f(TTG)$  comme pour Sb-Sn-Fe (§ V - A).

Le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-Air} = 1\text{-}10$  est envoyé avec un débit variable entre 20 et 10 l/h sur une charge comprenant 20 g de quartz et une masse de catalyseur correspondant à une surface totale de  $5 \text{ m}^2$  ( $1 \text{ m}^2$  pour  $\text{SnO}_2$ ,  $10 \text{ m}^2$  pour  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ). La température du bain est maintenue à  $453^\circ\text{C}$ .

Les principaux produits sont l'acroléine et les oxydes de carbone. L'acétaldéhyde ne se forme que sur les oxydes simples.

Sur les figures 39 et 40, les sélectivités en acroléine et en oxydes de carbone et l'activité intrinsèque ont été portées en fonction de la composition pour les trois températures de calcination :  $750$ ,  $850$  et  $950^\circ\text{C}$ .

Nous ne disposons pas d'oxydes simples calcinés à  $750$  et  $950^\circ$  dans les mêmes conditions que tous les autres. Par contre, nous avons pu les calciner à

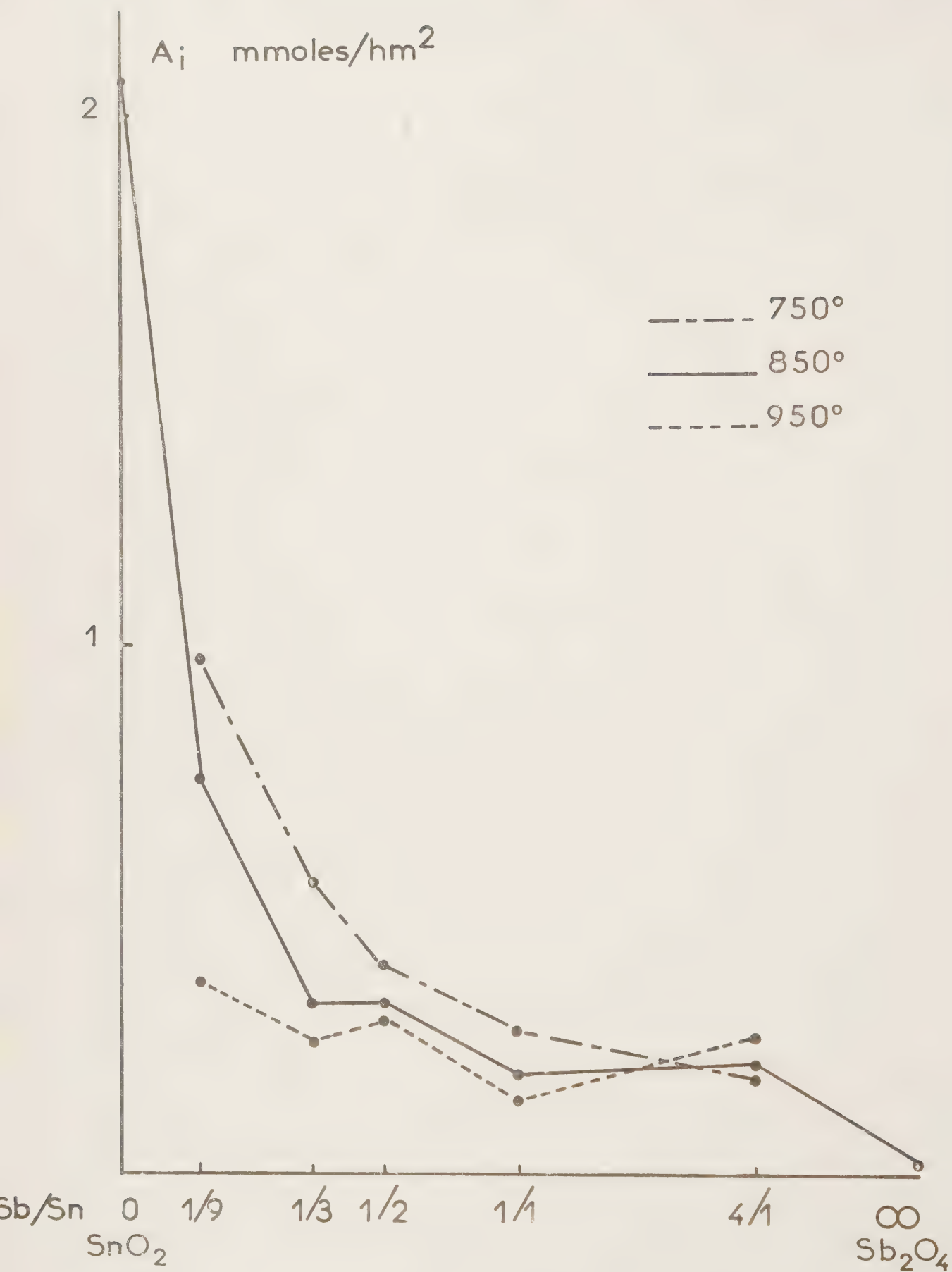


Fig. 40 ; Oxydation du propène sur Sb-Sn-O à 453°C.

Influence de la composition et de la température de calcination sur l'activité intrinsèque.

460°C dans un réacteur balayé par un courant d'air. Le tableau 18 résume les résultats obtenus sur ces oxydes simples.

Tableau 18

| oxydation<br>sur        | température<br>de<br>calcination | activité<br>intrinsèque<br>mmole/gh | Sélectivités en %                  |                           |                          |
|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
|                         |                                  |                                     | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ | $\text{CO} + \text{CO}_2$ | $\text{CH}_3-\text{CHO}$ |
| $\text{SnO}_2$          | 460°                             | 2,2                                 | 26                                 | 62                        | 12                       |
|                         | 850                              | 2,1                                 | 30                                 | 58                        | 12                       |
| $\text{Sb}_2\text{O}_4$ | 460°                             | 0,036                               | 78                                 | 13                        | 9,4                      |
|                         | 850°                             | 0,018                               | 86                                 | 14                        | 0                        |

Les courbes font apparaître clairement l'influence de la température de calcination sur les caractéristiques catalytiques, influence qui n'est notable que pour les échantillons  $\text{Sb-Sn} = 1-9$  et  $\text{Sb-Sn} = 1-3$ . WAKABAYASHI et Coll. (23) trouvent aussi que la sélectivité ne dépend pas de la composition pour les échantillons plus riches en antimoine que  $\text{Sb-Sn} = 1-3$ , mais ils donnent par contre pour l'acroléine une valeur plus forte pour un échantillon calciné à 1000°C qu'à 800°C -respectivement 70 et 58 %, valeurs qui restent nettement inférieures aux

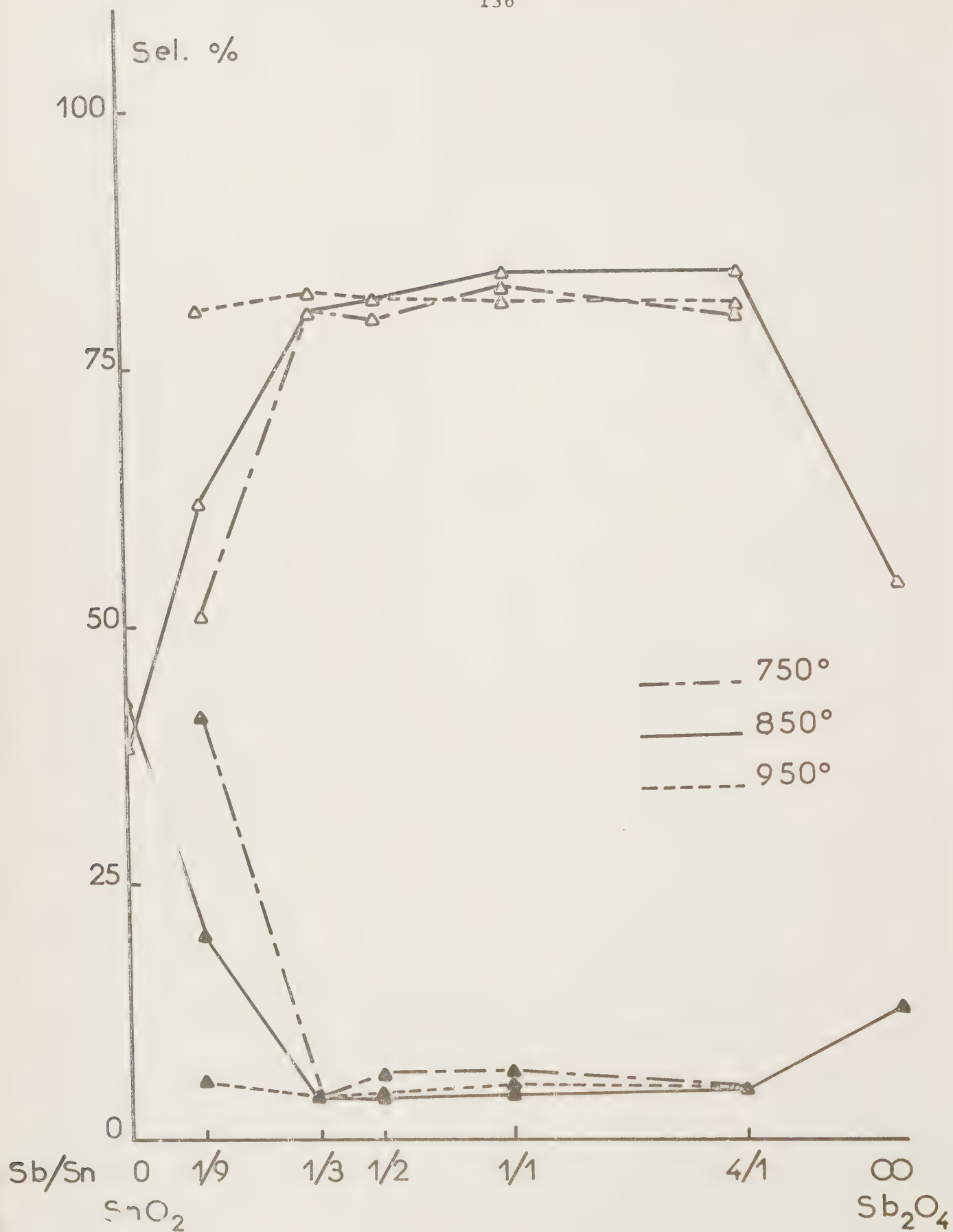


Fig. 41 : Ammoxidation du propène sur Sb-Sn-O à 453°C.  
Influence de la composition et de la température  
de calcination sur les sélectivités.

nôtres (90 %) pour une même température de réaction ( $450^{\circ}\text{C}$ ) et un mélange réactionnel peu différent ( $\text{C}_3\text{H}_6 = 76 \text{ torr}$ ,  $\text{O}_2 = 76 \text{ torr}$ ). Leur catalyseur Sb-Sn = 1-3 ( $800^{\circ}$ ) obtenu à partir d'une imprégnation d'alumine  $\alpha$  par une suspension d'oxyde d'étain et d'oxyde d'antimoine a une activité intrinsèque de 0,36 mmole/gh voisine de celle de notre catalyseur correspondant (0,32 mmole/gh).

Les sélectivités obtenues par LAZUKIN et Coll. (22) sur des catalyseurs préparés à partir de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  et  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  calcinés à  $1050^{\circ}\text{C}$  sont plus proches des nôtres (85 %) et dépendent peu de la composition pour  $\text{Sb/Sn} > 1/3$ . Avec le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-N}_2 = 84\text{-}84\text{-}592 \text{ torr}$ , ils trouvent une activité intrinsèque de Sb-Sn = 1-3 ( $1050^{\circ}$ ) un peu plus élevée : 0,49 mmole/gh.

Les résultats de GODIN et Coll. (24) sont plus difficilement comparables, la température de réaction étant plus basse ( $350^{\circ}\text{C}$ ), le mélange réactionnel comportant de l'eau  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O-A} = 91\text{-}76\text{-}320\text{-}320 \text{ torr}$ , et les sélectivités calculées n'étant pas initiales (TTG = 16 %). Il est intéressant de remarquer que leurs catalyseurs obtenus à partir de l'attaque nitrique des deux métaux et calcinés pendant 16 heures à  $850^{\circ}\text{C}$  présentent des surfaces spécifiques très voisines de celles de nos échantillons calcinés à la même température.

## VII - B . 2 . Ammonoxydation du propène

Les mêmes essais ont été effectués avec les mêmes charges et le mélange  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_3\text{-Air} = 1\text{-}1,4\text{-}10$ . Ils sont résumés par les courbes "sélectivités en fonction de la composition" et "activité intrinsèque en fonction de la composition" (figures 41 et 42). Les résultats relatifs aux catalyseurs simples sont rassemblés dans le tableau 19.

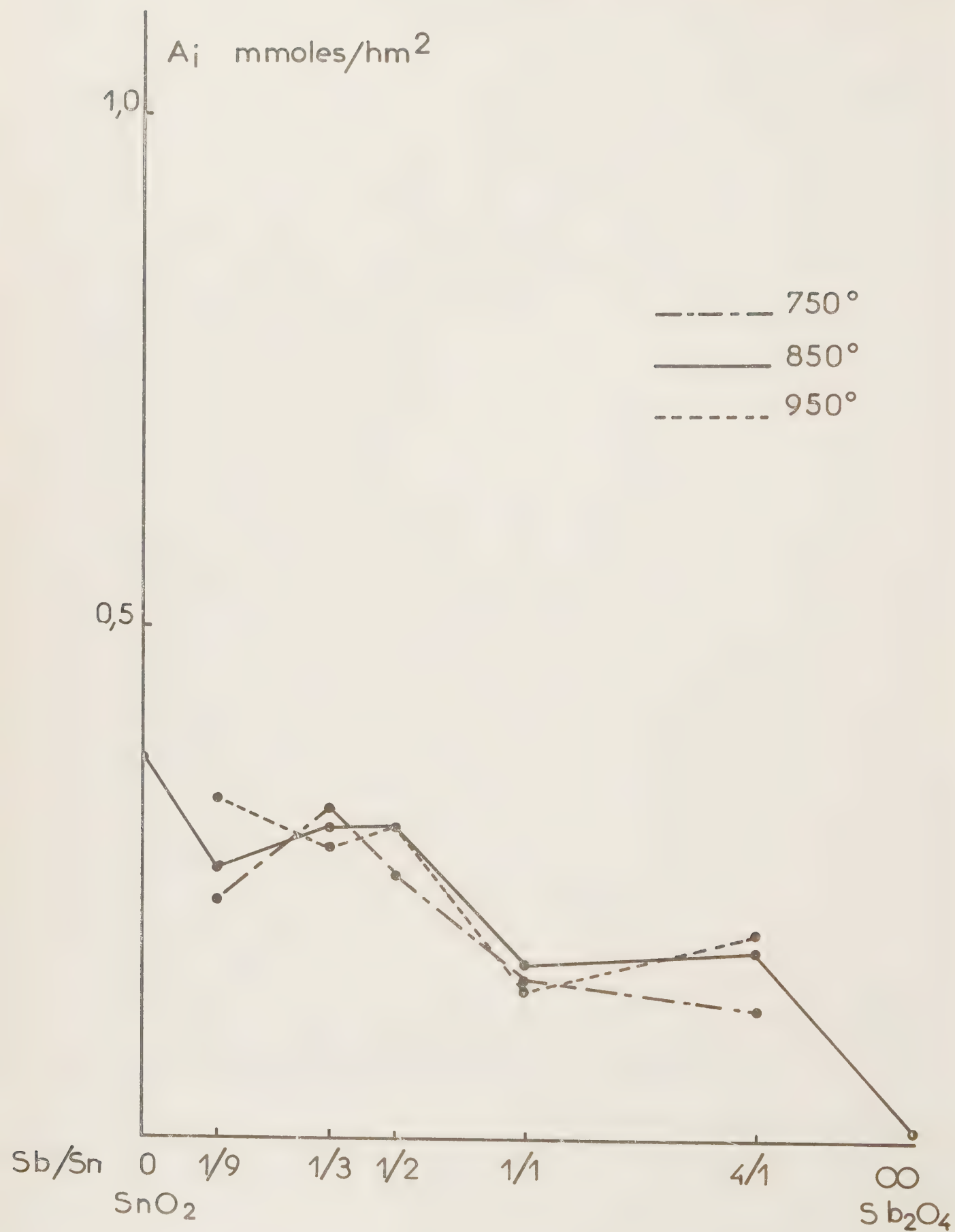


Fig. 42 : Ammoxydation du propène sur Sb-Sn-O à 453°C.  
 Influence de la composition et de la température  
 de calcination sur l'activité intrinsèque.

Tableau 19

| ammonoxydation<br>sur   | température<br>de<br>calcination | activité<br>intrinsèque<br>mmole/gh | sélectivités en %          |                           |                         |
|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------|
|                         |                                  |                                     | $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ | $\text{CO} + \text{CO}_2$ | $\text{CH}_3-\text{CN}$ |
| $\text{SnO}_2$          | 460°                             | 0,6                                 | 18                         | 64                        | 10                      |
|                         | 850°                             | 0,36                                | 37,5                       | 43                        | 12                      |
| $\text{Sb}_2\text{O}_4$ | 460°                             | 0,028                               | 57                         | 9,6                       | 9,6                     |
|                         | 850°                             | 0,019                               | 53                         | 12,5                      | 14                      |

Les conclusions de ces essais sur les sélectivités en ammonoxydation sont très comparables à celles du paragraphe précédent : les sélectivités en acrylonitrile et en oxydes de carbone ne dépendent ni de la température de calcination ni de la composition dans un vaste domaine, de  $\text{Sb-Sn} = 1-3$  à  $4-1$ , et l'échantillon  $\text{Sb-Sn} = 1-9$  présente la même particularité qu'en oxydation.

Les spectres d'activité intrinsèque (figures 40 et 42) présentent par contre de nettes différences : alors qu'en oxydation l'oxyde d'étain pur est environ 100 fois plus actif que l'oxyde d'antimoine, en ammonoxydation, il n'est que 18 fois plus actif. Ce comportement du catalyseur a trouvé son explication : dans ce dernier cas, la désactivation de l'oxyde au cours de la mise en régime est importante, et la charge catalytique observée après la réaction présente un dépôt d'étain métallique sur la surface des grains de quartz. Ceci n'est pas surprenant, (27b), la réduction de  $\text{SnO}_2$  en  $\text{SnO}$  pouvant conduire aux

températures de la catalyse à une dismutation de l'oxyde stanneux en Sn et  $\text{SnO}_2$ .

Il faut cependant signaler que l'activité de  $\text{SnO}_2$  dans les premières minutes de fonctionnement est comparable en oxydation et en ammoxydation.

## VII - C . DISCUSSION

Les résultats très comparables en oxydation et en ammoxydation montrent une fois encore que les mécanismes de ces deux réactions sont liés et doivent conduire à une même interprétation des propriétés de ces oxydes mixtes.

La structure de ces solides a été décrite précédemment (§ I - D) : leur caractère principal est l'existence d'une solution solide  $\text{SS SnO}_2$  d'oxyde d'antimoine dans l'oxyde d'étain dont la formation dépend de la composition et de la température de calcination. La solubilité maximale de  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  dans  $\text{SnO}_2$  est de l'ordre de 25 % (catalyseur Sb-Sn = 1-3). Pour une teneur en antimoine inférieure à 25 %, les catalyseurs sont constitués d'une solution solide de composition variable, et, pour une teneur en antimoine supérieure à 25 %, ils sont constitués d'une solution solide saturée de composition Sb-Sn = 1-3 et de tétr oxyde d'antimoine en excès.

Sur ces derniers catalyseurs, les sélectivités restent remarquablement constantes, (figures 39 et 41) et supérieures aux sélectivités obtenues sur les oxydes simples et sur les solutions solides non saturées (Sb-Sn = 1-9). Il faut donc admettre que la sélectivité est très étroitement liée à l'existence de la solution solide, et qu'elle est maximale lorsque cette solution solide est saturée.

L'activité des catalyseurs mixtes est environ 5 à 6 fois plus faible que celle de  $\text{SnO}_2$  et 10 fois plus forte que celle de  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Elle semble moins directement reliée à l'existence de la solution solide que la sélectivité car elle diminue de façon continue lorsque la teneur en antimoine augmente.

Les vitesses de formation de l'acroléine et du  $\text{CO}_2$  en oxydation et de l'acrylonitrile et du  $\text{CO}_2$  en ammoxydation (figures 43 et 44 - catalyseurs calcinés à  $850^\circ\text{C}$ ) apportent une précision supplémentaire. La vitesse de formation de l'acroléine est maximale sur l'oxyde d'étain et décroît progressivement quand cet oxyde est dilué dans l'oxyde d'antimoine très peu actif. Le principal effet de l'introduction des ions  $\text{Sb}^{5+}$  et  $\text{Sb}^{3+}$  dans le réseau de  $\text{SnO}_2$  est de diminuer la vitesse d'oxydation complète. La vitesse des réactions d'oxydation ménagée est peu influencée.

Des courbes donnant l'énergie d'activation en fonction de la composition (23) montrent encore l'importance de la structure :  $E(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})$  vaut 19 kcal/mole, indépendamment de la composition des catalyseurs ; par contre  $E(\text{CO}_2)$  est maximal sur  $\text{SnO}_2$  (39 kcal) et décroît rapidement à 20 kcal/mole lorsque 25 % d'antimoine est ajouté à  $\text{SnO}_2$  puis n'est plus modifiée lorsque la teneur en antimoine augmente.

Une mesure de la "mobilité" de l'oxygène de ces catalyseurs permettrait peut-être de comprendre les deux mécanismes de l'oxydation complète et ménagée. MAKARAVASUT et Coll. (23) ont comparé les vitesses de réduction par l'hydrogène de  $\text{SnO}_2$ , de  $\text{Sb-Sn} = 1-3$  et de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  : ils ont trouvé comme énergie apparente d'activation 28, 14 et 30 kcal/mole respectivement. Ces valeurs laissent penser que la réductibilité du catalyseur est en relation avec la vitesse de la réaction d'oxydation complète, mais pas avec celle de la réaction d'oxydation ménagée.

BORESKOV détermine la mobilité de l'oxygène par échange isotopique, (76), par la mesure de la pression d'équilibre de l'oxygène adsorbé (75) et par calorimétrie.

Selon SACHTLER et DE BOER (65), l'activité et la sélectivité devraient dépendre de la force de la liaison métal-oxygène : une liaison très forte donne un catalyseur inactif, une liaison trop faible conduit à l'oxydation complète,

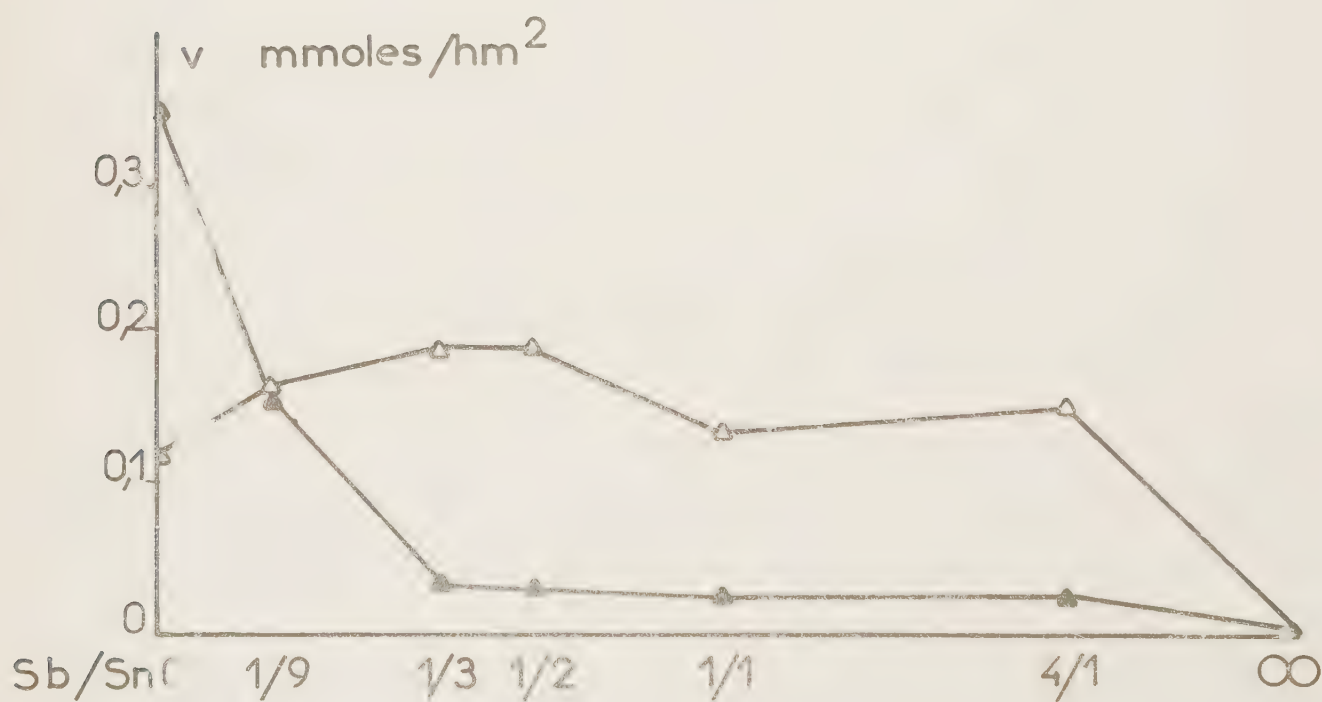
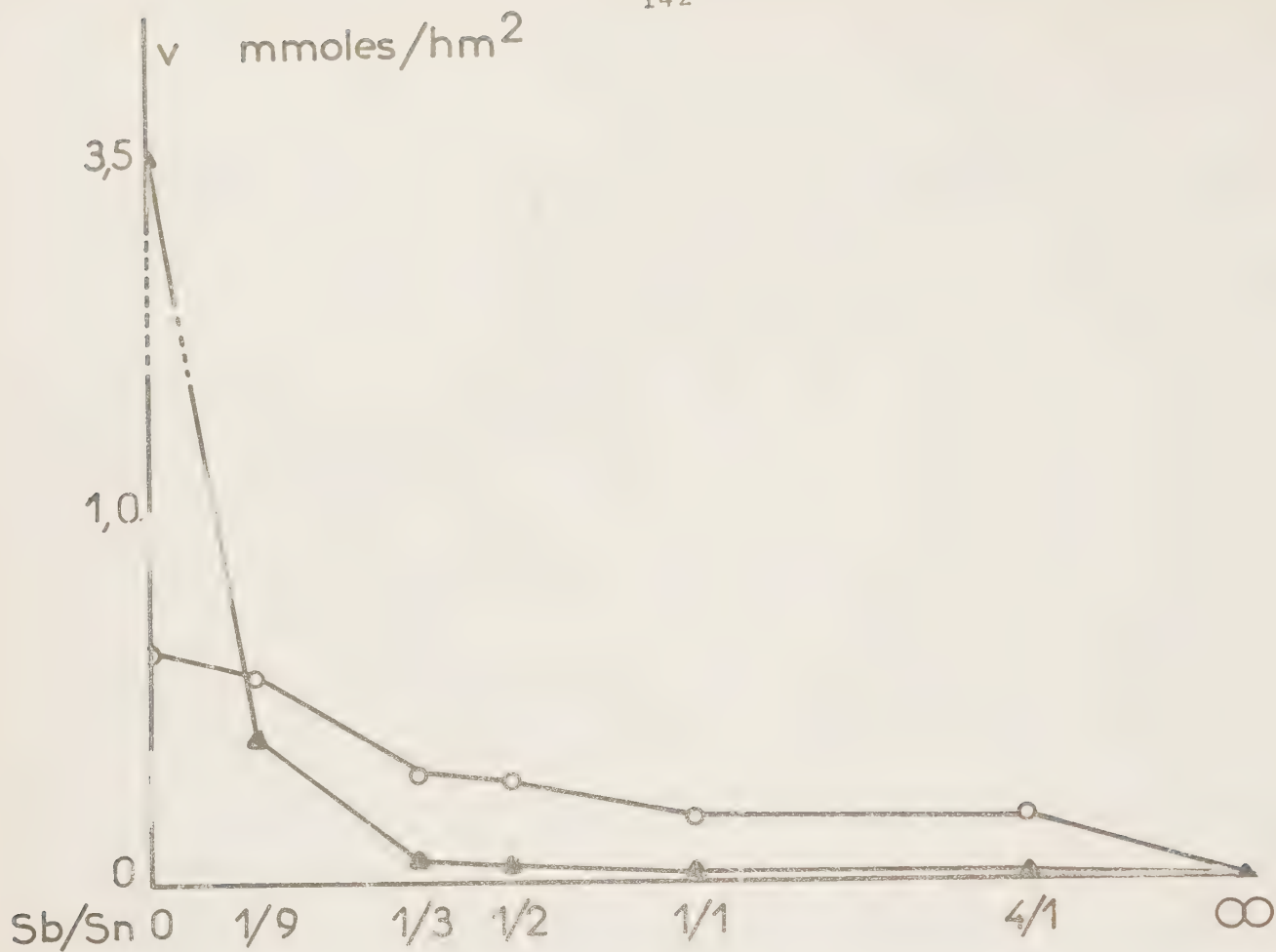


Fig. 43 : Oxydation du propène sur Sb-Sn-O à 453°C.  
Vitesses de formation de l'acroléine et du CO<sub>2</sub>.

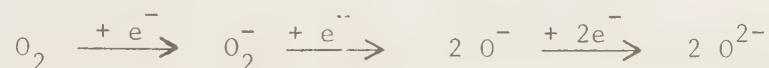
Fig. 44 : Ammoxidation du propène sur Sb-Sn-O à 453°C.  
Vitesses de formation de l'acrylonitrile et du CO<sub>2</sub>.

et une liaison intermédiaire conduit à une oxydation sélective.

Cependant la réductibilité n'est pas le facteur déterminant la sélectivité et l'activité car il a été trouvé que des catalyseurs ayant la même réductibilité peuvent présenter des différences dans l'activité.

Selon WAKABAYASHI et Coll. (23), ces deux réactions relèvent de deux mécanismes différents : le dioxyde de carbone se fait à partir de l'oxygène  $O^{2-}$  du réseau et l'acroléine à partir de l'espèce  $O^-$  plus faiblement adsorbée.

L'existence de plusieurs espèces d'ions oxygène à la surface des oxydes semi-conducteurs n'est en effet plus à prouver. L'adsorption de l'oxygène sur un oxyde engendre les transformations suivantes (66)



Le caractère accepteur de l'adsorption de l'oxygène sur l'oxyde d'étain et sur un oxyde mixte  $Sb-Sn = 1-3$  a été mis en évidence par des mesures de conductivité (67). D'autre part, la présence d'ions  $O_2^-$  sur  $SnO_2$  à  $150^\circ C$  a été prouvée par R.P.E. (68).

Mais le rôle joué par chacune des espèces d'oxygène dans la catalyse est loin d'être clair. Selon KAZANSKI (69), l'ion  $O^-$  serait le plus réactif et selon BEYDOUN (70) la sélectivité dans la réaction d'oxydation du benzène en anhydride maléique sur une série de catalyseurs serait liée à la présence des ions  $O_2^-$ . Mais ROSA-BRUSSIN (71) a trouvé que cette condition n'est pas suffisante dans la réaction d'oxydation du propène en acroléine.

Selon GERMAIN (10, 31) la nature et la force de la liaison entre l'espèce organique et les cations de la surface sont plus importantes pour la sélectivité que la nature et la force de la liaison entre l'oxygène et l'oxyde.

Dans ce schéma, la sélectivité d'un catalyseur devrait être d'autant meilleure que son cation est plus faiblement pi-liant (31)

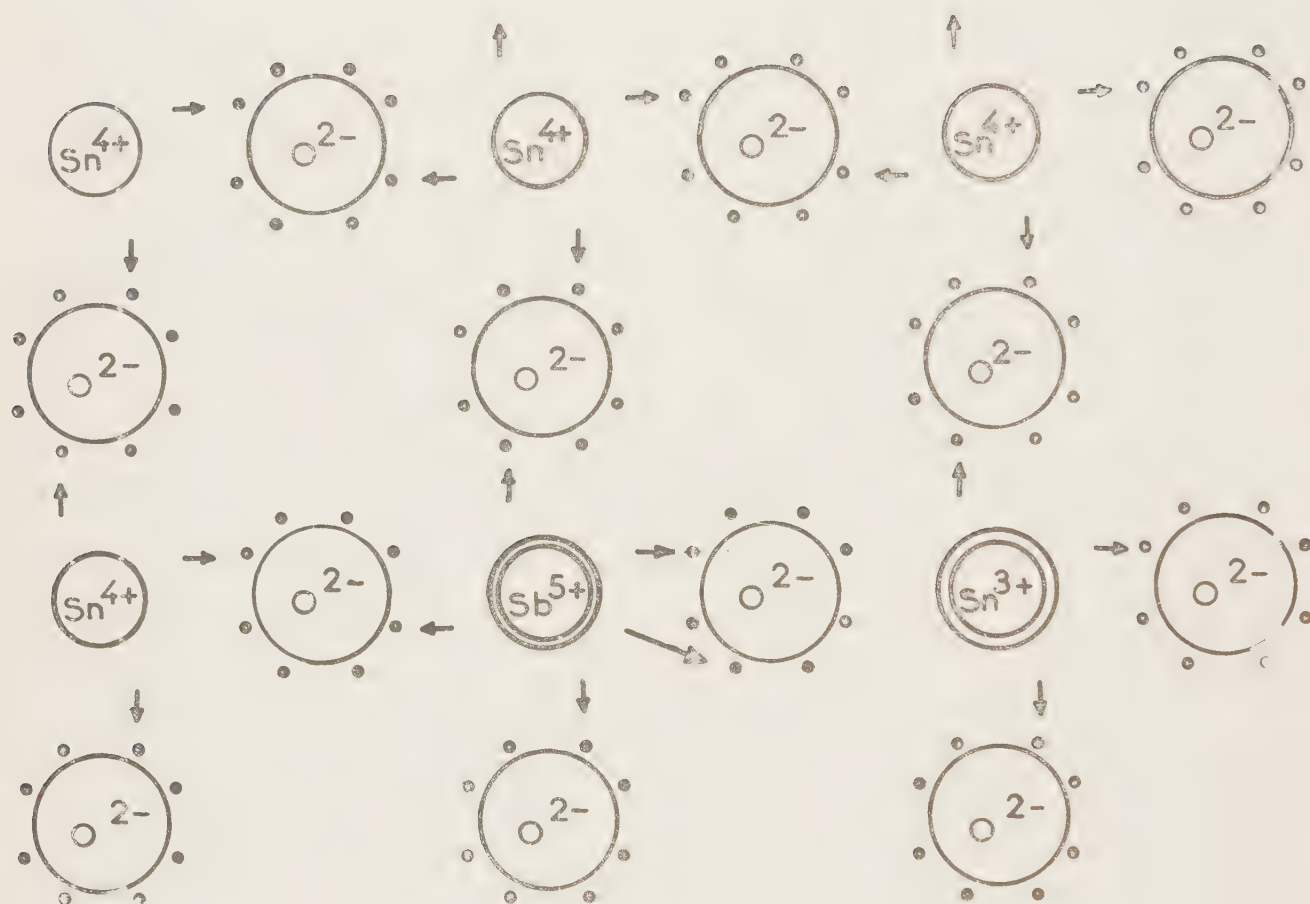


Fig. 45 : Induction de valence.

Ce caractère pi-liant d'un cation peut s'évaluer, dans le cas des cations  $d^0$  et  $d^{10}$  par l'effet polarisant  $q/r^2$  ( $q$  charge du cation,  $r$  rayon ionique). Le rayon ionique est en général mal défini, les différentes tables disponibles présentant des divergences sensibles. Cependant, le calcul de  $q/r^2$  pour les cations qui nous intéressent

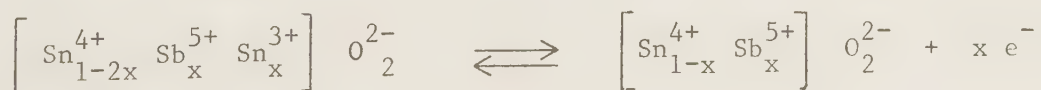
$$\begin{array}{ll} \text{Sb}^{5+} & q/r^2 = 13 \\ \text{Sb}^{3+} & q/r^2 = 5,2 \text{ à } 3,7 \\ \text{Sn}^{4+} & q/r^2 = 7,4 \text{ à } 7,9 \end{array}$$

laisse penser que le cation  $\text{Sb}^{5+}$  est le plus sélectif.

L'expérience montre en effet que la sélectivité sur l'oxyde d'antimoine est élevée (86 % en oxydation, 53 % en ammoxydation), mais ces valeurs ne sont probablement pas celles de l'ion  $\text{Sb}^{5+}$ .

En effet, au cours de la mise en régime, il y a réduction partielle en  $\text{Sb}^{3+}$ , réduction plus importante en présence d'ammoniac. Or le caractère pi-liant de  $\text{Sb}^{3+}$ , inversement proportionnel à  $q/r^2$ , est plus fort que celui de  $\text{Sb}^{5+}$ , et l'on doit s'attendre à une diminution de la sélectivité qu'il serait peut-être possible de mettre en évidence dans un micro-réacteur chromatographique.

La sélectivité élevée de la solution solide s'explique par la stabilisation de la valence 5 du cation antimoine par l'étain. Les mesures de semi-conductivité sur ces oxydes mixtes (6 I - D) montrent que la dissolution de l'oxyde d'antimoine dans l'oxyde d'étain s'accompagnent d'une augmentation du nombre d'électrons libres dans le solide. Ceci peut se faire, conformément à la figure 45 par la création de l'espèce  $\text{Sn}^{3+}$  donneur d'électrons qui se formule selon GODIN et Coll. (24) par



Cette stabilisation de la valence 5 de l'antimoine peut aussi s'écrire



en faisant intervenir l'espèce  $\text{Sn}^{2+}$  qui est susceptible de donner 2 électrons.

Ce transfert d'électrons a été observé par PEACOCK (18) dans le cas du catalyseur Bi-Mo-O :



Les deux équations ci-dessus mettent en évidence la similitude entre l'étain et le bismuth d'une part, et entre l'antimoine et le molybdène d'autre part, dans la comparaison de ces deux catalyseurs aux propriétés remarquables (72, 40). Les cations  $\text{Sb}^{5+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  adsorbent la molécule de propène et les espèces qui en dérivent, et les cations  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  facilitent le transfert de l'oxydo-réduction.

L'augmentation du nombre d'électrons libres dans le solide, en favorisant l'adsorption d'oxygène selon



explique l'accroissement de l'activité globale des catalyseurs mixtes par rapport à l'oxyde d'antimoine pur.

La sélectivité des catalyseurs plus riches en antimoine que l'échantillon Sb-Sn = 1-3 semble donc s'expliquer de façon satisfaisante par la possibilité de ce transfert électronique.

Pour les échantillons moins riches en antimoine que Sb-Sn = 1-3, la solution solide n'est pas saturée, et l'on observe une chute de sélectivité d'autant plus importante que la température de calcination est plus faible.

Des mesures de conductivité (24) montrent que la formation de la solution solide s'accompagne d'une importante augmentation du nombre d'électrons libres.

Lorsque la teneur en antimoine augmente, le système devient biphasé, mais la participation de  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  à la réaction catalytique reste limitée, vu, d'une part, sa faible surface spécifique, et d'autre part, sa très faible activité.

Cet effet de dilution de la solution solide par le tétr oxyde d'antimoine est plus sensible sur l'activité (figures 40 et 42) qui décroît lentement lorsque la teneur en antimoine augmente.

En ammoxydation, (figures 42 et 44), le phénomène est moins net parce que l'oxyde d'étain et très probablement l'échantillon  $\text{Sb-Sn} = 1-9$  ont subi une réduction plus poussée en présence du mélange propène-ammoniac. Ici encore, des mesures de la réductibilité de ces oxydes seraient utiles, et il y a lieu de penser que les caractéristiques de ces catalyseurs à l'état "d'équilibre" sont sensiblement différentes de celles que l'on pourrait mesurer dans un micro-réacteur pulsé.



## CONCLUSION GENERALE

Une série de catalyseurs mixtes à base d'oxydes d'étain et d'antimoine de composition Sb-Sn variable, et un catalyseur ternaire Sb-Sn-Fe ont été utilisés dans les réactions d'oxydation et d'ammoxydation du propène.

La définition des conditions expérimentales, après l'étude des réactions purement homogènes du mélange réactionnel, l'étude de l'influence de la géométrie de la charge catalytique et du réacteur, et la mise en régime des catalyseurs, a permis d'obtenir des résultats reproductibles et caractéristiques de ces solides.

Une étude cinétique détaillée a été effectuée à 453°C sur le catalyseur Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25. La sélectivité initiale de ce solide dans les réactions d'oxydation ménagée est élevée (95 % en acroléine en oxydation, 86 % en acrylonitrile et 9 % en acroléine en ammoxydation) et l'activité est pratiquement la même en oxydation et en ammoxydation.

L'analyse de l'influence des pressions partielles des réactifs sur les vitesses initiales de formation des produits a montré que les ordres par rapport à l'oxygène et au propène sont très voisins dans les deux réactions pour les produits principaux. Les valeurs de ces ordres peuvent s'interpréter par une adsorption dissociative de ces deux réactifs, ( $n = 0,5$ ).

Les schémas cinétiques formels proposés montrent que l'acroléine n'est pas un intermédiaire dans la formation de l'acrylonitrile, en accord avec les résultats obtenus pour le catalyseur Bi-Mo-O (31, 41).

Le mécanisme réactionnel proposé par GERMAIN (31, 10) fait jouer un rôle central à l'espèce  $C_3H_4$  tétra-adsorbée  $\alpha\alpha(o)\beta\gamma(\pi)$ . Cette espèce peut évoluer de deux manières : ou bien la liaison pi cède et on revient à l'espèce  $C_3H_4$

diadsorbée, ou bien la liaison  $C - C$  est rompue et il apparaît des produits de dégradation. La sélectivité des catalyseurs en acroléine et en acrylonitrile devrait être d'autant meilleure que son cation est plus faiblement pi-liant.

En ammoxxydation, l'espèce  $C_3H_4$  est soumise à l'action compétitive de l'oxygène et de l'ammoniac adsorbés, et peut ainsi conduire à l'acroléine ou à l'acrylonitrile suivant le rapport  $O_2/NH_3$  dans les réactifs.

Nos résultats montrent d'autre part qu'une partie de l'acroléine se forme par un mécanisme d'auto-catalyse en phase gaz.

Le rôle du fer dans le catalyseur ayant servi à cette étude cinétique a été précisé en comparant les caractéristiques des deux solides

$$Sb-Sn-Fe = 4-1-0,25 \quad \text{et} \quad Sb-Sn = 4-1$$

Il a été trouvé sur ces deux catalyseurs des ordres par rapport aux réactifs très voisins, autant en oxydation qu'en ammoxxydation, des activités et des sélectivités initiales identiques, et, en oxydation, des rendements en acroléine tout à fait comparables. Le seul effet promoteur du fer est d'augmenter sensiblement le rendement en acrylonitrile au maximum de transformation (68 à 100 %) en diminuant les réactions de dégradation.

L'étude de la structure cristallographique et des propriétés des catalyseurs  $Sb-Sn-O$  préparés a confirmé la relation entre la sélectivité et l'activité de ces solides et la formation d'une solution solide d'oxyde d'antimoine dans l'oxyde d'étain.

Les propriétés intéressantes de cette solution solide s'expliquent par la possibilité d'un transfert électronique entre les cations étain et antimoine, transfert qui stabilise la valence 5 du cation antimoine. Il y a lieu de penser que c'est ce cation  $Sb^{5+}$  qui confère aux oxydes mixtes  $Sb-Sn-O$  leurs propriétés remarquables.

Des mesures de R.P.E. pourraient apporter des preuves de ce transfert électronique. D'autre part, l'étude de la réductibilité et de la mobilité de l'oxygène des catalyseurs que nous avons utilisés devrait apporter d'intéressants renseignements sur le rôle de chacun des composants de ces oxydes mixtes.



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. CLEMENT  
L'Industrie Chimique Nov. 1968 p.455
- 2 J.H. BLANC  
Chimie et Industrie 1970, 103 (11), 1359
- 3 J.D. IDOL (Standard Oil Co.)  
U.S.Pat. 2 904 580 (1959)
- F. VEATCH, J.L. CALLAHAN, J.D. IDOL, E.C. MILLBERGER  
Hydroc.Proc.Petrol.Refiner.1962, 41 (11), 187
- G.W. HEARNE, K.E. FORMAN  
U.S.Pat. 2 991 320 (1961) Chem.Abstr. 1962, 56, 3351
- 4 F. VEATCH, J.L. CALLAHAN, E.C. MILLBERGER, R.W. FORMAN  
Actes du 28me Cong.Int. de Catalyse 1961, p.2647, Technip, Paris
- 5 G.W. HEARNE, M.L. ADAMS  
U.S.Pat. 2 451 485 (1948) Chem.Abstr. 1949, 43, 2222
- 6 J. HOWLETT  
Brit.Pat. 706 522 (1954) Chem.Abstr. 1954, 48, 10 343
- D.J. HADLEY, C.A. WOODCOCK  
U.S.Pat. 2 716 665 (1955) Chem.Abstr. 1955, 49, 14 797
- 7 C.W. SMITH  
Arclecin John Wiley & Sons, New York, London, 1962
- 8 A. ISARD, A. LAKODEY, F. WEISS  
Chimie et Industrie (Génie Chimique) 1970, 103 (11), 1341
- 9 La Méthionine  
Chimie et Industrie (Génie Chimique) 1970, 103 (11), 1359
- 10 J.E. GERMAIN  
Intrascience Chemistry Reports (en publication)
- 11 J.E. GERMAIN  
Catalytic Conversion of Hydrocarbons Academic Press, London, 1959
- 12 H.H. VOGEL, C.R. ADAMS  
Advances in Catalysis vol 17, Academic Press, New York, 1967
- 13 F.L.J. SIXMA, E.J.F. DUYNSTEE, J.L.J.P. HENNEKENS  
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 1963, 82, 901
- 14 C.R. ADAMS, T.J. JENNINGS  
J.Catal. 1963, 2, 63 ; 1964, 3, 549

- 5 C.R. ADAMS  
Actes du 3ème Cong.Int. de Catalyse, Amsterdam, 1964, North Holland  
 Publ., 1, 240
- 6 P.A. BATIST, B.C. LIPPENS, G.C.A. SCHUIT  
J.Catal. 1966, 5, 55
- 7 P.A. BATIST, C.J. KAPTEIJNS, B.C. LIPPENS, G.C.A. SCHUIT  
J.Catal. 1967, 7, 33
- 8 J.M. PEACOCK, A.J. PARKER, P.G. ASHMORE, J.A. HOCKEY  
J.Catal. 1969, 15, 373
- 9 G.W. KEULKS  
J.Catal. 1970, 19, 232
- 0 A. GUINIER  
Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris  
 1964; a)p.22 ; b)p.159 ; c)p.185 ; d)p.462
- 1 Yu.E. ROGINSKAYA, D.A. DULIN, S.S. STROEVA, N.V. KUL'KOVA,  
 A.I. GEL'BSHTEIN  
Kin.i Kat. 1968, 9 (5), 1143
- 2 V.I. LAZUKIN, M.Ya. RUBANIK, Ya.V. ZHIGAILO, A.A. KURGANOV  
Katal.i Katal. Akad.Nauk.Ukr.SSR-Resp.Mezhved. 1967, 3, 54
- 3 K. WAKABAYASHI, Y. KAMIYA, N. OHTA  
Bull.Chem.Soc.Japan 1967, 40, 2172 et 1968, 41, 2776
- 4 G.W. GODIN, C.C. Mc CAIN, E.A. PORTER  
4ème Cong.Int. de Catalyse, comm. n° 20, Moscou 1968
- 5 C.M. WILLIAMS  
Proc.Roy.Soc.London 1917, 93, 418
- 6 R.W.G. WYCKOFF  
Crystal Structures Inter Sciences Publ. New York 1948 (4)
- 7 P. PASCAL  
Nouveau Traité de Chimie Minérale Masson Ed. Paris 1963  
 a)t.11 p.601 ; b)t.8 p.329
- 8 J.A. MARLEY, R.C. DOCKERTY  
Phys.Rev. 1965, 140, A 304
- 9 C.J. KEVANE  
Phys.Rev. 1964, 133, A 1431
- 0 J.P. SUCHET  
Chimie physique des Semiconducteurs Dunod, Paris 1962  
 a)p. 41 et 168 ; b)p.120
- 1 M. CATHALA, J.E. GERMAIN  
Bull.Soc.Chim. a) 1970, 4114 ; b) 1971, 2167 ; c) 1971, 2173
- 2 M. CATHALA  
Ammoxydation Catalytique et réactions apparentées, Thèse, Lyon 1971
- 3 C.C. Mc CAIN, G.W. GODIN  
Nature 1964, 202, 692

- 34 J.H. JONES, T.E. DAUBERT, M.R. FENSKE  
Ind.Engng.Chem.Proc.Des.Dev. 1969, 8, 196
- 35 E. ECHIGOYA, M. MASAI, K. MORIKAWA  
Bull.Chem.Soc.Japan 1968, 41, 904
- 36 N.N. SEMENOV  
Some Problems in Chemical Kinetics Princeton University Press 1958
- 37 HUTTE  
Manuel de l'Ingénieur Librairie Polytechnique Béranger, Paris 1947  
a)p.709 ; b)p.703
- 38 V.M. BELOUSOV, A.V. GERSHINGORINA  
Kin.i Kat. 1970, 11, 942
- 39 J.E. GERMAIN, B. GRAS, J.P. BEAUFILS, L. PONSOLLE  
Bull.Soc.Chim. 1961, 28, 1172
- 40 F. TRIFIRO, C. LAMBRI, I. PASQUON  
La Chimica e l'Industria 1971, 53, 339
- 41 J.L. CALLAHAN, R.K. GRASSELLI, E.C. MILLBERGER, H.A. STRECKER  
Ind.Engng.Chem.Proc.Des.dev. 1970, 9, 134
- 42 J.E. GERMAIN  
C.R. Acad.Sc. Paris 1966, 262, 27
- 43 J.E. GERMAIN, R. PEREZ  
Bull.Soc.Chim. 1972 (à paraître)
- 44 P. MARS, W. VAN KREVELEN  
Chem.Eng.Sc. 1954, 3, 51, Spec.Suppl.
- 45 J.E. GERMAIN  
Catalyse Hétérogène Dunod, Paris 1959, a)p.111 ; b)p.154
- 46 C. PRALUS  
Etude de l'oxydation catalytique du propène sur des composés ternaires Fe-Mo-O Thèse, Lyon, 1971
- 47 A.M. GARNISH, L.M. SHAFRANSKY, N.P. SKVORTSOV, E.A. ZVEZDINA, V.F. STEPANOVSKAYA  
Kin.i Kat. 1962, 3, 220
- 48 V.L. BARCLAY, E.J. GASSON  
Brit. Pat. 1 033 829 (équivalent Brev.fr. 1 428 841) 1960
- 49 J.E. GERMAIN, E. GHENASSIA  
Résultats non publiés
- 50 I.M. BARYCHESVKAYA, K.M. KHOLYAVENKO, M. Ya. RUBANIK  
Ukr.Khim.Zh. 1969, 35, 790
- 51 A.I. GEL'BSHTEIN, Yu.M. BAKSHI, S.S. STROEVA, N.V. KUL'KOVA  
V.L. LAPIDUS, A.S. SADOVSKI  
Kin.i Kat. 1965, 6, 1025

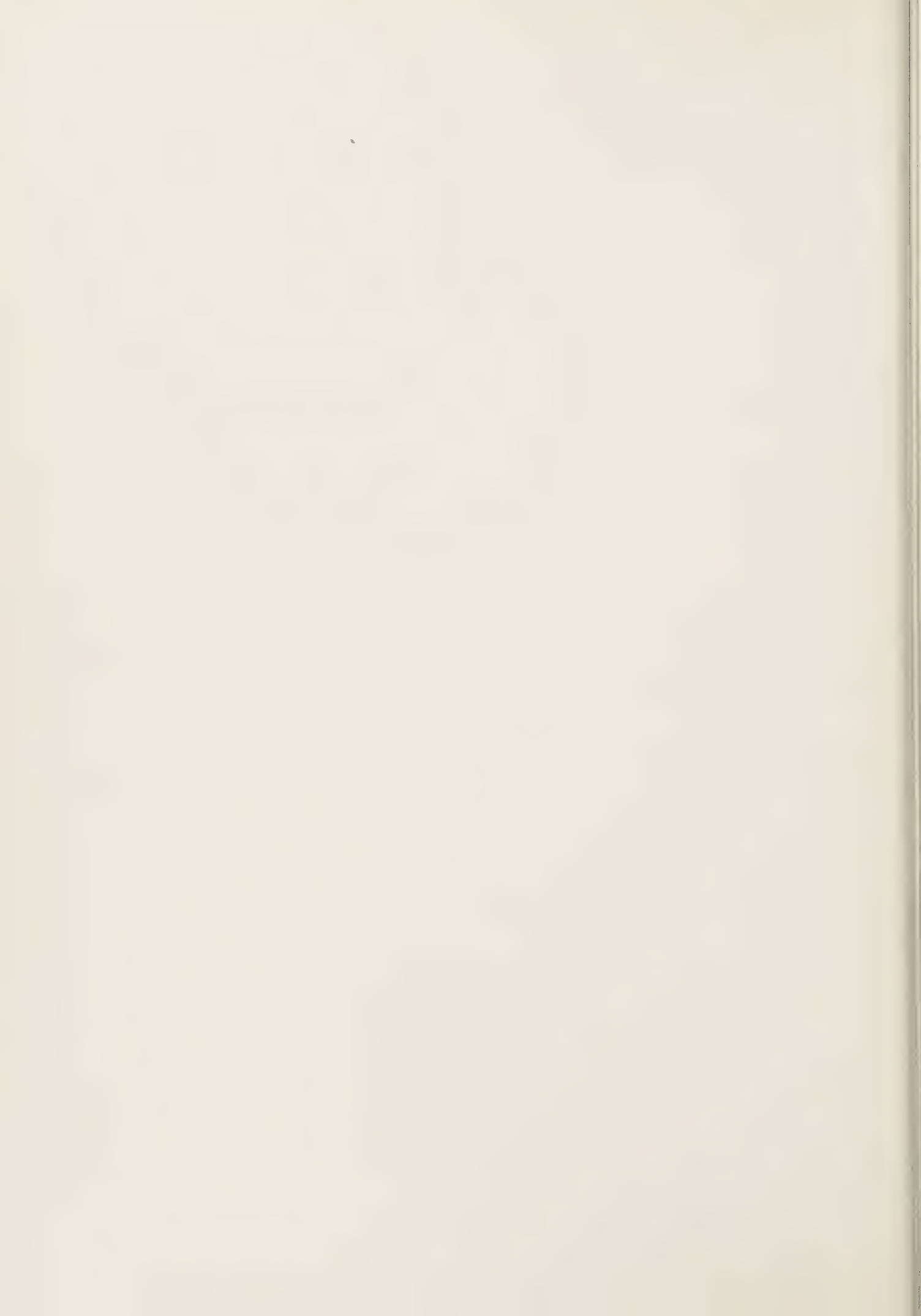
- 52 A.P. GORSHKOV, I.K. KOLCHIN, L.Ya. MARGOLIS  
Neftekhimiya 1970, 10, 259
- 53 F.C. NEWMANN, J.B. BREAM  
Brit.Pat. 904 602 (équivalents Brev.fr. 1 299 139; Bel.Pat. 604 856) 1960, et addition du 8-3-1961
- 54 J.R. BERTHELL, D.J. HADLEY, B. WOOD  
Brit.Pat. 864 666 (équivalents Brev.Fr. 1 248 370 ; U.S.Pat. 3 094 565) 18-04-1959
- 55 J.L. BARCLAY, J.B. BREAM, D.J. HADLEY, D.G. STEWART  
Brit.Pat. 876 446 (équivalents Brev.Fr. 1261 568 ; U.S.Pat. 3 152 170) 01-07-1959
- 56 K. OHDAN  
Kogyo Kagaku Zasshi 1969, 72 (11), a)2368 ; b)2373 ; c)2376
- 57 I.M. BARYSHEVSKAYA, K.M. KHOLYAVENKO  
Katal.Katal. 1969, 5, 23
- 58 K. WAKABAYASHI, Y. KAMIYA  
Bull.Chem.Soc.Japan 1967, 40, 401
- 59 N. GIORDANO, G. CAPORALLI  
50ème anniversaire de la Soc.Chim. de France. Paris 1968
- 60 V.I. LAZUKIN  
Katal.i Katal. 1959, 5, 12
- 61 J.E. GERMAIN et S.J. TEICHNER  
Cours de D.E.A. Cinétique Chimique, Faculté des Sciences  
Lyon 1970
- 62 A.I. GEL'BSHTEIN, S.S. STROEVA, N.V. KUL'KOVA, Yu.M. BAKSHI,  
V.L. LAPIDUS, I.B. VASIL'EVA, N.G. SEVAST'YANOV  
Neftekhimiya, 1964, 4, 906
- 63 I.K. KOLCHIN, E.L. GAL'PERIN, S.S. STROEVA, L.Ya. MARGOLIS  
Neftekhimiya, 1965, 5, 111
- 64 A. WHEELER  
Advances in Catalysis vol.3, Academic Press, New York 1951
- 65 W.M.H. SACHTLER, N.H. DE BOER  
Actes du 3ème Cong.Int. de Ctalyse Amsterdam 1964, North  
Holland Publ. 1, 252
- 66 E.S.R. WINTER  
Advances in Catalysis vol 10, Academic Press, New York 1958
- 67 L.E. DERLYUKOVA, A.V. KRYLOVA  
Kin.iKat. 1966, 7, 1045
- 68 J.H.C. VAN HOOFF, J.F. VAN HELDEN  
J.Catal. 1967, 8, 199

- 69 V.B. KAZANSKI et Coll.  
Kin.i Kat. 1969, 10, 287
- 70 A. BEYDOUN  
Etude de l'oxydation du benzène sur des catalyseurs à base de vanadium, Thèse, Lyon 1970
- 71 M. ROSA-BRUSSIN  
Etude de l'oxydation du propène sur des oxydes de molybdène, vanadium et cérium déposés sur alumine et sur silice. Thèse, Lyon 1970
- 72 M. CROZAT, J.E. GERMAIN  
Bull.Soc.Chim. 1972 (en publication)
- 73 Y. MORO-OKA, S. TAN, A. OSAKI  
J.Catal. 1970, 17, 125
- 74 P.J. HART, H.R. FRIEDLI  
Chem.Communications 1970, 11, 621
- 75 B.A. SAZONOV, V.V. POPOVSKI, G.K. BORESKOV  
Kin.i Kat. 1968, 9, 312
- 76 G.K. BORESKOV  
Advances in Catalysis vol.15, Academic Press, New York 1964
- 77 V.Ya. SHTERN  
The gaz phase oxydation of hydrocarbons Pergamon Press, Oxford 1964  
a)p.545 ; b)p.547
- 78 L.F. MAREK, D.A. HAHN  
The catalytic oxydation of organic compounds in the vapor phase Chem.Catalog Co., New York 1932 p.210



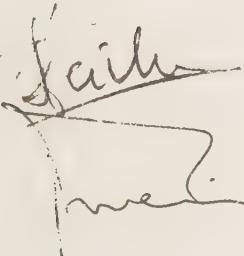
# LEGENDE DES FIGURES.

|   |                                              |                               |
|---|----------------------------------------------|-------------------------------|
| Ø | TTG                                          | Taux de transformation global |
| O | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$           | acroléine                     |
| Δ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$            | acrylonitrile                 |
| + | $\text{CH}_3\text{CN}$                       | acétonitrile                  |
| ▲ | $\text{CO} + \text{CO}_2$                    | oxydes du carbone             |
| ■ | $\text{C}_2\text{H}_4$                       | éthylène                      |
| ● | HCN                                          | acide cyanhydrique            |
| □ | $\text{CH}_3\text{CHO}$                      | acétaldéhyde                  |
| l | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$           | propanal                      |
| x | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$  | oxyde de propylène            |
| < | $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_3$           | acétone                       |
| ◇ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ | alcool allylique              |



Vu.

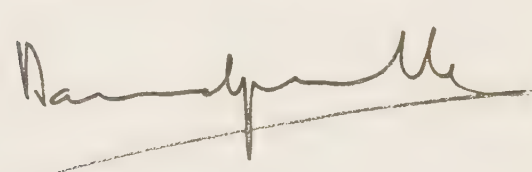
Les membres du jury :



Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.  
de

Le Prof. D.C. GAUTHERON



Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 19 juin 1972

Le Président de l'Université  
Claude Bernard,



J. BOIDIN



